



Emanuel Filipe Silva Cruz

Produção e caracterização de materiais cerâmicos para sensores de humidade

Coimbra, 2012



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Universidade de Coimbra

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Mestrado Integrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores

Produção e caracterização de materiais cerâmicos para sensores de humidade

Emanuel Filipe Silva Cruz

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário João Simões Ferreira dos Santos

Orientador: Professor Doutor Pedro Manuel Gens Azevedo de Matos Faia

Vogal: Professor Doutor Paulo Jorge Carvalho Menezes

Coimbra, Setembro de 2012

Agradecimentos

O duradouro e memorável percurso académico é o culminar de um longo caminho percorrido, envolvido em processos de aprendizagem e crescimento pessoal que não seria possível sem a ajuda de todos aqueles com quem me cruzei ao longo deste percurso. Eles apoiaram-me nos bons e maus momentos, fizeram-me amadurecer e reflectir sobre uma infinidade de aspectos que, sem eles, não seria hoje quem sou, nem os teria hoje em consideração. Por tudo isto, não podia deixar de lhes agradecer!

Ao Professor Doutor Pedro Faia, pelo excelente acompanhamento e orientação, pela formação académica que me ofereceu e pelo apoio incondicional, simpatia e disponibilidade, ao longo deste período da dissertação.

Ao Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, particularmente, a todos os professores que me concederam formação académica ao longo destes anos.

Aos meus pais, pelo apoio interminável, pelo carinho, pelo amor constante, pela preocupação e dedicação que sempre me ofereceram, e por sempre acreditarem em mim, nas minhas competências e na minha formação.

À minha irmã por todo o apoio que me prestou na caminhada da vida, a nível pessoal e académico.

À minha família que sempre me olhou com amor e compreensão, e que incessantemente me ouviram, me abraçaram e me deram forças para seguir em frente.

À minha namorada pelo apoio incansável, pelo carinho, atenção, por toda a motivação e por todas as aprendizagens que me proporcionou.

A todos os amigos, especialmente os companheiros de casa, que sempre estiveram presentes, nos momentos de alegria e de tristeza, que me fizeram sorrir.

Aos colegas de dissertação, o Gabriel, o Hugo e o Andrade, que foram magníficos em todo o apoio, união, partilha de conhecimentos e motivação.

A todos os colegas de curso, que directa ou indirectamente, contribuíram para a minha formação académica.

A todos aqueles que tornaram estes anos de curso especiais e contribuíram e continuam a contribuir para a minha realização pessoal e profissional.

A Coimbra, cidade que me acolheu e me viu formar, pelas experiências que me fez vivenciar, pelo desenvolvimento pessoal e académico que me possibilitou e pelas saudades que vai deixar.

Resumo

Produção e Caracterização de Materiais Cerâmicos para Sensores de Humidade que intitula a presente dissertação, aborda essencialmente as particularidades e as características desejáveis nos sensores de humidade. É necessário o desenvolvimento de novos materiais, neste caso, cerâmicos, com elevada sensibilidade e selectividade.

Concomitantemente este trabalho de investigação tem por base, algumas metas a cumprir, tais como; o estudo e a análise da sensibilidade de sensores de humidade com base em materiais cerâmicos. Esta observação implicou a sua preparação a partir de pós de composições controladas de TiO_2 e ZnO , bem como a compreensão do envolvimento do sensor na resposta eléctrica às variações de humidade relativa e temperatura.

Para detectar as alterações da humidade que se fundamentam na variação de uma propriedade eléctrica, recorre-se a numerosas composições de óxidos. Nesta realização experimental, foram utilizados pares de compostos, TiO_2 (dióxido de titânio) e ZnO (óxido de zinco), repartidos por uma razão de volume percentual respectivamente de 90-10% para o sensor A1 e uma razão de 80-20% para o sensor A2, sinterizados a uma temperatura de 500°C .

As medidas eléctricas são obtidas com um espectroscópio de impedância complexa quando o sensor é sujeito a atmosferas diversas. Um sinal sinusoidal foi assim aplicado ao sensor com frequência entre 1,5KHz e 40MHz por intermédio de eléctrodos obtidos por deposição de pasta de ouro sobre o óxido, tendo-se conseguido múltiplos varrimentos em frequência que posteriormente foram analisados e comparados graficamente. Era também de particular interesse o estudo do modelo eléctrico equivalente, validado para os sensores em análise.

A par da evolução tecnológica, com este estudo, contribui-se para uma maior compreensão acerca das imensas aplicações dos sensores de humidade.

Palavras-chave: Sensores de humidade, Compostos cerâmicos, Espectroscopia de impedância, Modelo eléctrico

Abstract

The dissertation, entitled *Production and Characterization of Ceramic Materials for Humidity Sensors*, is focused essentially on the particularities and desirable characteristics of humidity sensors. The development of new ceramic materials with a higher sensibility and selectivity, is aimed.

Concomitantly this research work has some objectives, such as the study and the analysis of the sensitivity of humidity sensors based on ceramic materials. The work starts with the preparation of controlled compositions of Titanium Dioxide (TiO₂) and Zinc Oxide (ZnO), followed after by the comprehension of the sensor on the electrical response involvement to relative humidity and temperature variations.

In order to detect the humidity variations based on the variation of an electrical property, different pairs of compounds, TiO₂ and ZnO, were used: one with a ratio of volume percentage of 90-10%, named sensor A1, and sensor A2 with a ratio of 80-20%. Both sensors were sintered at the temperature of 500°C.

The electrical measurements were achieved through the use of a complex impedance spectroscopy when the sensor was subjected to different atmospheres. A sinusoidal signal with a frequency range of 1.5 kHz to 40MHz, was applied to the sensors through electrodes obtained by depositing gold paste on the top of the oxide. As a result, multiple sweeps in frequency were obtained, and later analyzed and compared. Particular interest was also given to the study of an equivalent electric model which was validated using the tested sensors.

With this study, besides the technological developments, a contribution is given to achieve a better comprehension of the vast application of humidity sensors.

Keywords: Humidity sensors; composite ceramic; impedance spectroscopy; electric model

Índice

Agradecimentos.....	IVII
Resumo.....	IV
Abstract	VI
I. Introdução	1
II. Enquadramento Teórico	3
1. Evolução histórica dos materiais cerâmicos.....	3
2. Caracterização dos materiais cerâmicos	4
2.1. Enumeração das propriedades e características desejáveis dos materiais cerâmicos para concepção de sensores de humidade	6
3. Conceito: Sensores	8
3.1. Tipos e classificação de sensores	9
3.2. Caracterização dos sensores cerâmicos	10
3.2.1 Cerâmicas porosas	11
3.2.2. Princípio de funcionamento do sensor para detecção de humidade	13
4. Sensores de Humidade	15
4.1. Aspectos fundamentais da humidade.....	16
4.1.1. Vapores de água saturados	16
4.1.2. Tipos de humidade	17
4.2. Áreas de aplicações dos sensores de humidade	17
4.3. Classificação dos sensores de humidade cerâmicos	18
5. Procedimentos utilizados para a concepção dos sensores	21
5.1. Processo de sinterização	21
5.2. Pares compostos $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$	21
6. Caracterização Eléctrica e Física	22
III. Objectivos do Trabalho	23
IV. Realização Experimental	25
1. Metodologia Experimental em laboratório.....	25

2. Composição dos materiais.....	26
3. Procedimento para a produção dos sensores	26
4. Designação das amostras.....	31
5. Processo de caracterização	31
V. Avaliação da metodologia experimental.....	33
1. Resultados	33
1.1 Resposta eléctrica a várias humidades quando sujeito a uma temperatura definida, para o sensor A1.....	33
1.2 Sensibilidade do sensor A1 à impedância para uma determinada frequência e temperatura quando sujeito a diferentes humidades.	38
1.3 Resposta eléctrica a várias humidades quando sujeito a uma temperatura definida, para o sensor A2.....	39
1.4 Sensibilidade do sensor A2 à impedância para uma determinada frequência e temperatura quando sujeito a diferentes humidades.	43
2. Discussão dos resultados.....	44
3. Estudo do modelo eléctrico.....	45
VI. Conclusão.....	51
Referências Bibliográficas	52
Anexos	55

Lista de Figuras

Figura 1: Isoladores, semicondutores e metais, do ponto de vista das bandas energéticas (“Semicondutores extrínsecos”, 2009).....	5
Figura 2: Diferença funcional entre semicondutores do tipo n e do tipo p (“Semicondutores extrínsecos”, 2009).....	5
Figura 3: Diagrama de blocos de um sistema de sensor (Amado F., Borralho M., 2004).....	8
Figura 4: Classificação dos sensores de acordo com o seu princípio de funcionamento.....	10
Figura 5: Representação esquemática dos diferentes tipos de poros - (a) fechados ou isolados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interligados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade da superfície (Oliveira R., 2010).	12
Figura 6: Classificação dos materiais porosos baseados no tamanho do poro (Llewellyn P. L. et. al, 2007).....	12
Figura 7 : Mecanismo de condução na superfície do ZnO. (Gu Leilei et. al, 2011).....	13
Figura 8 Mecanismo de condução na superfície do do TiO ₂ . (Lee N. Y et. al, 2001).....	13
Figura 9: Dependência da quantidade de gás adsorvido na temperatura: BC – adsorção física, DF – adsorção química, CD – transição da adsorção física para a química (Nenov T. 1996.....	15
Figura 10: Esquema da composição e estrutura do trabalho experimental (Silva R. 2011)	25
Figura 11: Esquema da câmara de ensaios (Faia P., 2002).....	26
Figura 12: Balança analítica de precisão.....	27
Figura 13: Máquina para homogeneizar a mistura à esquerda, e à direita o recipiente onde é colocado o pó.	27
Figura 14 :Mufla para extrair a humidade existente nos pós.	27
Figura 15 :Molde de formação da amostra (Faia P., 2002).....	28
Figura 16: Amostra compacta regular.....	28
Figura 17: Amostra colocada em vácuo. Do lado esquerdo, colocação da amostra na dedeira. Do lado direito, a amostra em vácuo.....	29
Figura 18 Pressão isostática da amostra (Faia P., 2002)	29
Figura 19: Prensa pneumática exercendo pressão no molde.....	29
Figura 20: Amostras inseridas no forno	30
Figura 21: Amostras com extremidades pintadas com a tinta de ouro e colocadas no interior do forno.	31
Figura 22: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 30°C	33

Figura 23: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 40°C.....	34
Figura 24: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 50°C.....	34
Figura 25: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 60°C.....	35
Figura 26: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 70°C.....	35
Figura 27: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 80°C.....	36
Figura 28: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 90°C.....	36
Figura 29: Módulo da impedância do sensor A1 em função da variação da humidade relativa 10-90%, quando sujeito a diferentes temperaturas, a uma frequência de 4051 Hz.....	38
Figura 30: Módulo da impedância do sensor A1 em função da variação da humidade relativa 10-90%, quando sujeito a diferentes temperaturas, a uma frequência de 12117 Hz.....	38
Figura 31: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 30°C.....	39
Figura 32: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 40°C.....	40
Figura 33: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 50°C.....	40
Figura 34: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 60°C.....	41
Figura 35: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 70°C.....	41
Figura 36: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 80°C.....	42
Figura 37: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 90°C.....	42
Figura 38: Módulo da impedância do sensor A2 em função da variação da humidade relativa 10-90%, quando sujeito a diferentes temperaturas, a uma frequência de 4051 Hz.....	43
Figura 39: Módulo da impedância do sensor A2 em função da variação da humidade relativa 10-90%, quando sujeito a diferentes temperaturas, a uma frequência de 12117 Hz.....	44
Figura 40: Modelo eléctrico equivalente testado nos sensores A1 e A2	45

Figura 41: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 30% à temperatura de 30°C	46
Figura 42: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 50% à temperatura de 30°C	46
Figura 43: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 70% à temperatura de 50°C	47
Figura 44: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 80% à temperatura de 70°C	47
Figura 45: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 40% à temperatura de 30°C	48
Figura 46: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 60% à temperatura de 40°C	48
Figura 47: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 80% à temperatura de 30°C	49

Lista de Tabelas

Tabela 1 Características de diferentes materiais porosos.....	11
Tabela 2: Designação das amostras	30
Tabela 3: Valores dos vários elementos do modelo eléctrico testado a uma temperatura de 30°C no sensor A2.....	48
Tabela 4 : Valores dos vários elementos do modelo eléctrico testado a uma temperatura de 40°C no sensor A2.....	49

I. Introdução

Actualmente, tem crescido exponencialmente o interesse nos sensores, daí ser fundamental investigar nesta área, para assim de uma forma geral melhorar as suas capacidades de detecção e medição.

Os sensores de humidade em particular têm diversificadas aplicações, na indústria e na agricultura, bem como na medicina, ou seja, no bem-estar dos cidadãos em geral. Assim, é fundamental controlar e monitorizar a humidade. Desta forma, para obtermos sensores com as características desejáveis, é necessário averiguar sobre a resposta de determinados materiais sujeitos a variações de humidade aquando em função ou processo de produção. Os sensores de humidade exigem assim o estudo de novos materiais que apresentem uma elevada sensibilidade e selectividade. Neste estudo, vamos dar primazia aos materiais cerâmicos que normalmente são processados em condições adequadas à obtenção de corpos porosos e que simultaneamente apresentam uma elevada área superficial permitindo uma elevada interacção com o vapor de água e, simultaneamente, com uma razoável resistência mecânica, necessária para o seu manuseamento (Costa M., 1996).

A fim de detectar as alterações com a humidade recorrendo à variação de uma propriedade eléctrica, podem-se usar numerosas composições de óxidos, cada uma com sensibilidade diferente às variações da humidade relativa. Efectivamente, nesta realização experimental, foram utilizados pares de compostos, TiO_2 (dióxido de titânio) e ZnO (óxido de zinco), que são típicos na detecção de humidade, visto terem características convenientes beneficiando da combinação das melhores propriedades dos seus componentes puros.

No decurso do processamento dos materiais cerâmicos, estes podem formar um corpo compacto e simultaneamente através de mecanismos que passam pela agregação de diversas partículas, obtendo-se um corpo de maior densidade. Assim é justificável a utilização de pós cuja granulometria inicial seja baixa e não uniforme, facilitando a moldagem do corpo inicial. Porém, não basta criar um aglomerado de grãos, é importante que se criem ligações mais ou menos fortes entre os grãos. A sinterização passa a ter um lugar relevante na produção, permitindo controlar de certa forma o crescimento do grão e dos poros no corpo cerâmico, influenciando posteriormente o mecanismo de adsorção da humidade, assim como a obtenção de um corpo com elevada resistência mecânica.

No âmbito deste trabalho, pretendia-se efectuar o estudo e a análise da resposta eléctrica de sensores de humidade com base em materiais cerâmicos, a partir de composições controladas de TiO_2 e ZnO , bem como a caracterização da sua microestrutura, e conseqüentemente a

compreensão do envolvimento desta na resposta eléctrica às variações de humidade relativa e de temperatura.

Ao folhear as próximas páginas, vão encontrar o presente trabalho dividido por várias secções, para assim usufruírem de uma boa leitura e percepção do mesmo. Dando seguimento à introdução (1), vão-se deparar com o enquadramento teórico (2) que faz uma abordagem à evolução histórica dos materiais cerâmicos, que caracteriza e define, no geral, os sensores, principalmente os sensores de humidade. Nela esmiúça-se ainda os processos utilizados para o tratamento dos sensores, sendo expostos minuciosamente os objectivos do trabalho (3). Posteriormente, surge a metodologia experimental utilizada em laboratório (4) onde se encontram os procedimentos para a produção dos sensores e os processos de caracterização. E, por fim, surge a avaliação da metodologia experimental (5), onde se vão confrontar com os resultados e a sua discussão. Por último, encontrarão as conclusões (6), as referências bibliográficas (7) e os anexos (8).

Com este trabalho, tentou-se contribuir para um conhecimento mais aprofundado das diversas aplicações dos sensores de humidade, bem como da forma como as características dos materiais cerâmicos e os respectivos compostos influenciam a sensibilidade.

II. Enquadramento Teórico

1. Evolução histórica dos materiais cerâmicos

A história da tecnologia cerâmica surgiu, em tempos remotos: nela inclui-se a necessidade do Homem em avaliar o conteúdo da humidade de alguns materiais naturais, no que respeita à sua permeabilidade e sensibilidade, como sejam a plasticidade das argilas ou a coesão de um punhado de pó seco (Costa M., 1996). Alguns autores, consideram que a humidade está associada a valores baixos de permeabilidade dos solos argilosos compactados, visto que possuem níveis de humidade superiores aos da atmosfera (Macambira, 2002). Outros, denotam que as argilas são bastante sensíveis à humidade (Proctor, 2009).

Mais tarde surgiu a roda do oleiro, uma das primeiras máquinas de processamento de cerâmicas, onde o Homem as misturava e moldava. Os progressos subsequentes incidiram na moldagem das cerâmicas, pressionando o material contra moldes aquecidos, sinterizando-os, posteriormente, num forno fechado.

Porém, foi na Revolução Industrial, época onde se começou a utilizar o higrómetro de cabelo que era usado na indústria têxtil, e no século XIX quando surgiram os higrómetros de bolbo seco e de bolbo húmido, que respondiam às rigorosas exigências associadas aos progressos meteorológicos, que a aptidão e a necessidade de medir a humidade atmosférica sofreu um grande impulso e evoluiu imensamente até aos dias de hoje (Costa M., 1996).

No entanto, o grande interesse pela procura de novos materiais para as aplicações electrónicas intensificou-se, na primeira metade do século XX, com o aparecimento da indústria electrónica, onde, então se desenvolveram e relevaram os materiais cerâmicos, poliméricos e compósitos, com propriedades ajustadas à sua aplicação como sensores de humidade. Já, na segunda metade do século XX, ficaram comprovadas grandes melhorias na sinterização, na caracterização e no fabrico de produtos cerâmicos.

Actualmente, apesar de se continuar a utilizar os sensores clássicos (higrómetro de cabelo e psicrómetros), existe uma extraordinária diversidade de técnicas para determinar o conteúdo da humidade no ar que, assentam, maioritariamente, em medidas indirectas, ou seja, que deduzem o teor da humidade a partir dos seus efeitos em vez de o medirem directamente. Desta forma, á semelhança do que foi feito neste trabalho de investigação, monitorizar e controlar a produção, o fabrico e a sinterização de todos os materiais cerâmicos, é efectuado por recurso a sistemas computacionais.

2. Caracterização dos materiais cerâmicos

As propriedades dos materiais cerâmicos dependem de diferentes parâmetros relacionados com a sua composição, e com o processo de fabrico.

Quanto à composição química os materiais podem ser óxidos ou não-óxidos, porém enfatiza-se os primeiros, visto serem os mais utilizados na produção dos sensores.

Por outro lado, quanto à composição física, as cerâmicas dividem-se em unifásicas e multifásicas. Para as cerâmicas de uma fase simples, a fase designada como “vidrada” não existe, pelo que os grãos estão distribuídos ao longo de todo o volume do material na mesma forma cristalina. Contrariamente na composição multifásica, as cerâmicas compósitas têm presentes 3 fases: a monocristal, a “vidrada” e a gasosa. A primeira fase reside na orientação caótica dos cristais, designados por grãos. Estes grãos são constituídos pelos dois tipos de materiais, originando compostos designados por compósitos, onde se incluem óxidos simples ou complexos, que não interagem quimicamente. A fase vidrada consiste no preenchimento dos espaços entre os grãos por vidro oxidado. Este elemento nem sempre é utilizado: particularmente nos compostos cerâmicos raramente é utilizada para a elaboração do sensor, sendo que apenas em casos especiais, em que se pretende aumentar drasticamente a densidade do mesmo, é que se insere uma pequena quantidade de vidro. A terceira fase está implicitamente ligada com o conceito de cerâmicas porosas, porque envolve um gás não especificado preenchendo os espaços livres entre os grãos, a que se dá o nome de poros. A influência desta fase gasosa nos materiais cerâmicos é deveras importante, uma vez que é a base do princípio de funcionamento dos sensores de humidade (Ibidem).

Por último, e no que se refere às propriedades eléctricas os materiais subdividem-se em isoladores, condutores e semicondutores. No que se refere aos isoladores, os electrões de valência deste tipo de materiais, mantêm uma ligação muito forte aos seus átomos, não permitindo uma condução eléctrica. Por outro lado nos condutores, os electrões de valência encontram-se fracamente ligados aos seus átomos, o que permite o aparecimento de uma corrente eléctrica, sempre que a este material é aplicada uma diferença de potencial. No entanto, também existe um tipo de material que se situa no meio-termo destes dois materiais supra citados, que é o semicondutor. Os semicondutores são sólidos e geralmente cristalinos de condutividade eléctrica, intermediária, entre condutores e isoladores. Estes, quando são puros (intrínsecos) apresentam-se como excelentes isolantes, a temperaturas baixas. Contudo, a condutividade aumenta significativamente com a temperatura, comportando-se como condutores.

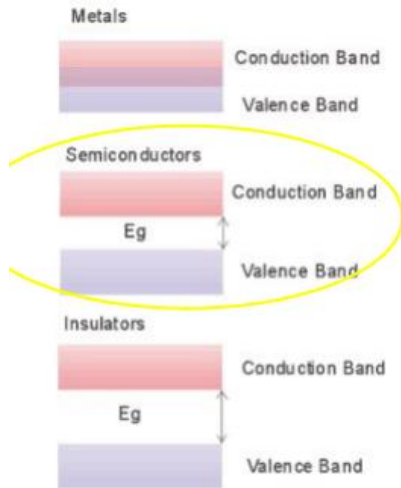


Figura 1: Isoladores, semicondutores e metais, do ponto de vista das bandas energéticas (“Semicondutores extrínsecos”, 2009).

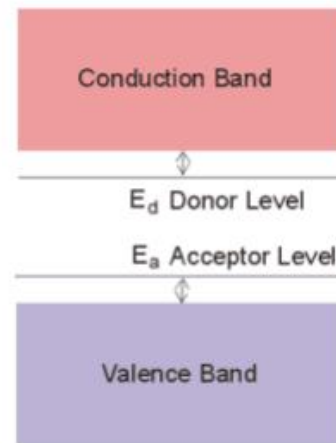


Figura 2: Diferença funcional entre semicondutores do tipo n e do tipo p (“Semicondutores extrínsecos”, 2009).

No entanto, e com o objectivo de aumentar a condutividade, pode ser adicionada uma certa quantidade de impurezas, designando-se este mecanismo de dopagem, resultando em semicondutores extrínsecos. Estes podem ser semicondutores com átomos dadores (tipo n) ou com átomos aceitadores (tipo p). Nos primeiros, o nível dador encontra-se imediatamente abaixo da banda de condução, o que implica que os electrões sejam promovidos com facilidade à banda de condução. Enquanto nos semicondutores tipo p, o nível aceitador encontra-se logo por cima da banda de valência. Neste trabalho o semiconductor é do tipo n. Assim e pela expressão (1), perante os vários elementos da expressão importa perceber, que para $T=0$, o semiconductor é um perfeito isolador: à medida que a temperatura aumenta ($T>0$), parte dos electrões na banda de valência passam para a banda de condução em resultado da excitação térmica (N_d é a concentração de átomos de impureza (Nenov T., 1996)).

$$n = (2N_d)^{1/2} \left(\frac{m_n kT}{2\pi h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{2kT}\right) \quad (1)$$

A dopagem dos materiais nos sensores de humidade cerâmicos tem dois objectivos: a redução da resistência para baixos valores de humidade, e em segundo, o aumento da sensibilidade (Ibidem).

2.1. Enumeração das propriedades e características desejáveis dos materiais cerâmicos para concepção de sensores de humidade

O estudo das propriedades e características desejáveis, permitem a antevisão de alguns comportamentos perante certas condições de teste a que o material é sujeito, que, poderão aplicações até então não consideradas, proporcionar a utilização dos materiais em aplicações bem como um conhecimento mais alargado desse material. De entre as várias propriedades físicas e eléctricas, são em seguida indicadas e exploradas as mais relevantes para este trabalho experimental (Amado F. et al, 2004).

Condutância eléctrica

A condutância caracteriza um material no que respeita à passagem nele de corrente eléctrica. Inversamente à condutância, a resistência opõem-se ao fluxo dessa corrente, pelo que podemos definir a condutância como:

$$G = \frac{1}{R} \quad (2)$$

A unidade de medida da condutância é o Siemens (S), ou o Mho (Ω^{-1}) inverso da unidade da resistência o Ohm (Ω).

Sensibilidade

A sensibilidade é a propriedade que um material apresenta de reacção à mais pequena variação da grandeza a medir, e que é portanto capaz de detectar.

A distribuição do tamanho dos poros afecta a sensibilidade, devendo para isso ter uma distribuição adequada que permita a adsorção e desorção da água. Para além disso, o uso de pós de dimensões reduzidas influencia também a sensibilidade, contribuindo para a alteração da área de contacto com a humidade. Posteriormente, as características da sensibilidade serão pormenorizadas aquando da classificação dos sensores de humidade cerâmicos.

Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenómeno no qual as moléculas de um gás, se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida ficando ligadas a esta por meio de ligações físicas ou químicas. Na adsorção física verifica-se o aparecimento de ligações das moléculas adsorvidas à superfície adsorvente, envolvendo forças do tipo das forças que unem as moléculas gasosas. Essas forças são denominadas por Van der Waals. Na a quimissorção, ou adsorção química, a interacção entre os electrões das moléculas adsorvidas e o sólido, leva à formação de uma única camada sobre a superfície do cerâmico. A forma da estrutura electrónica

do sólido sofre assim uma modificação e um reordenamento. A adsorção, não sendo uma propriedade integrante do material cerâmico, é uma característica desejável, pois está directamente ligada com o processo de detecção do sensor de humidade.

Estabilidade

Outra propriedade importante deste tipo de materiais é a estabilidade dos resultados obtidos, quando a amostra é sujeita à mesma quantidade de grandeza a medir em vários instantes de tempo. Para diminuir a falta de estabilidade de alguns materiais, é sugerido o pré-tratamento termal, em que as amostras são sujeitas a elevadas temperaturas (400 – 1000°C), durante longos períodos de tempo, entre 1 a 8 horas.

Densidade

Para o processamento de uma amostra com características particulares é importante o conhecimento da densidade e da textura do corpo cerâmico que constitui uma dada amostra, assim como a densidade dos materiais a ela aditivados. A densidade de um material, pode ser obtida através do recurso a várias técnicas, destacando-se o princípio de Arquimedes, ou mais complexas, através de Raios-X. O princípio de Arquimedes diz que, todo o corpo mergulhado num fluido (líquido ou gás) sofre, por parte deste fluido, uma força contrária ao sentido do seu peso, cujo valor é igual ao peso do volume do fluido deslocado pelo corpo. No processo de moagem, as partículas resultantes podem apresentar alguns, diminutos, espaços livres no seu interior. Em muitos materiais do quotidiano é frequente a existência de poros intersticiais (situados no entrosamento e movimento entre os grãos adjacentes, também denominados de “grain boundaries”, limites de grão), microfissuras e poros no seu interior. Torna-se pertinente a introdução de um novo conceito de densidade, sendo essa, a densidade aparente de uma partícula dada pela razão entre a massa das partículas e o volume total das partículas, tendo em consideração o volume que os poros ocupam. Assim sendo, obtemos uma maior densidade aparente, visto que o volume utilizado para o seu cálculo é menor que o volume determinado para o cálculo da densidade volumétrica.

Granulometria

A granulometria consiste na determinação das dimensões das partículas ou grãos que constituem o material da amostra. Na distinção entre a granulometria fina e grossa, é usual a utilização da expressão (2), onde n representa o número de grãos por cada $6,45\text{cm}^2$. Quando o resultado da equação for um valor compreendido entre 1 e 5, o material apresenta granulometria

grossa. Por outro lado, quando os valores se situam entre 5 e 8, o material diz-se de granulometria fina.

$$N = 2n-1 \quad (3)$$

Porosidade

A maioria dos cerâmicos constituídos por agregados mais ou menos coesos, contém poros intersticiais, microfissuras e poros que diferem do tamanho e da forma estruturais. Esta porosidade pode ser obtida através da seguinte equação:

$$\text{Porosidade (\%)} = \left(1 - \frac{D_B}{D_A}\right) \times 100 \quad (4)$$

onde D_B é a densidade *bulk*, que significa a densidade do material, incluído o espaços dos poros e, D_A a densidade aparente, onde o que conta é somente o material granular.

3. Conceito: Sensores

Numa primeira abordagem, os sensores eléctricos são descritos como dispositivos que convertem quantidades físicas ou químicas em sinais eléctricos. Mas outra abordagem mais exacta, requer uma especificidade no que concerne o tipo de sensor em questão. Assim, reconhece-se uma vasta gama de definições função do tema estudado pelos diferentes autores, referenciados na bibliografia conhecida.

Segundo a Comissão Electrotécnica Internacional, o sensor é o primeiro elemento de um dispositivo de medição (sistema sensor), que converte o sinal de entrada num sinal adequado para medição. Segundo Gopel et.al, um sensor, é um elemento sensível com armazenamento e ligações eléctricas incluídas, assim como, um sistema sensor pode ser um sensor que reúne vários sinais a serem processados, do tipo analógicos ou digitais (Gopel et.al; Citado por Nenov T., 1996).

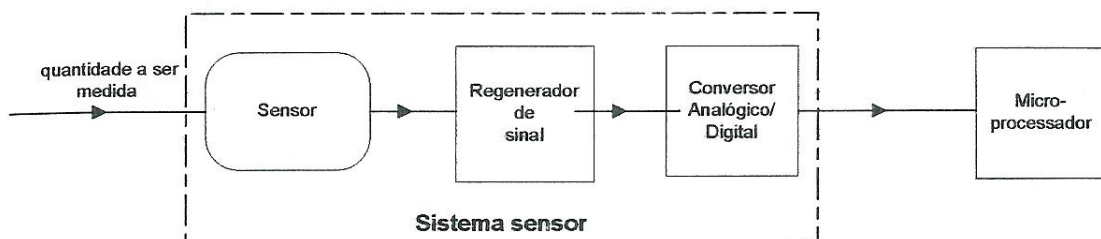


Figura 3: Diagrama de blocos de um sistema de sensor (Amado F., Borralho M., 2004)

Um sistema sensor, ver figura acima, pode ser representado através do diagrama de blocos. O sinal que traduz a quantidade a ser medida, dá entrada no sistema com uma amplitude

reduzida e envolvido por outros sinais interferentes entre eles sinais vizinhos e ruído. Essas interferências tornam-se prejudiciais ao sinal a ser medido, o que requer a sua regeneração e redução, ou se possível a eliminação, do ruído e outros sinais interferentes, recorrendo-se a montagens de amplificadores, filtros e outros circuitos analógicos. O sinal regenerado, pode atravessar o conversor analógico/digital, sendo convertido num sinal digital, que por sua vez é transmitido a um microprocessador, onde se pode estabelecer interacção com o utilizador na sua análise através de um interface computacional.

3.1. Tipos e classificação de sensores

As características do sistema de sensor são em grande parte determinadas pelo sensor, sendo em função das mesmas distribuídos por diferentes tipos e classes.

Existem dois tipos de sensores: os activos e os passivos. Os sensores activos, convertem uma forma de energia noutra sem que seja necessário uma fonte externa de energia. Já os sensores passivos não conseguem efectuar a conversão sem recorrer a uma fonte externa de energia. A essência desta conversão está intimamente ligada à substância (sólida, líquida ou gasosa) e até mesmo do estado do processo utilizado (estático ou dinâmico). De acordo com a definição anterior, os sensores convertem a quantidade de interesse, num sinal eléctrico, que pode posteriormente ser separado e transmitido pelo sistema sensor para indicação ou avaliação.

Por outro lado, os sensores podem ser classificados de acordo com o princípio de conversão (para o efeito físico ou químico), o objectivo, o tipo de sinal de saída, os materiais e a tecnologia utilizada na sua construção. Assim como no tipo, quanto às classes os sensores estão divididos em dois grupos: os físicos e os químicos (ver figura 4).

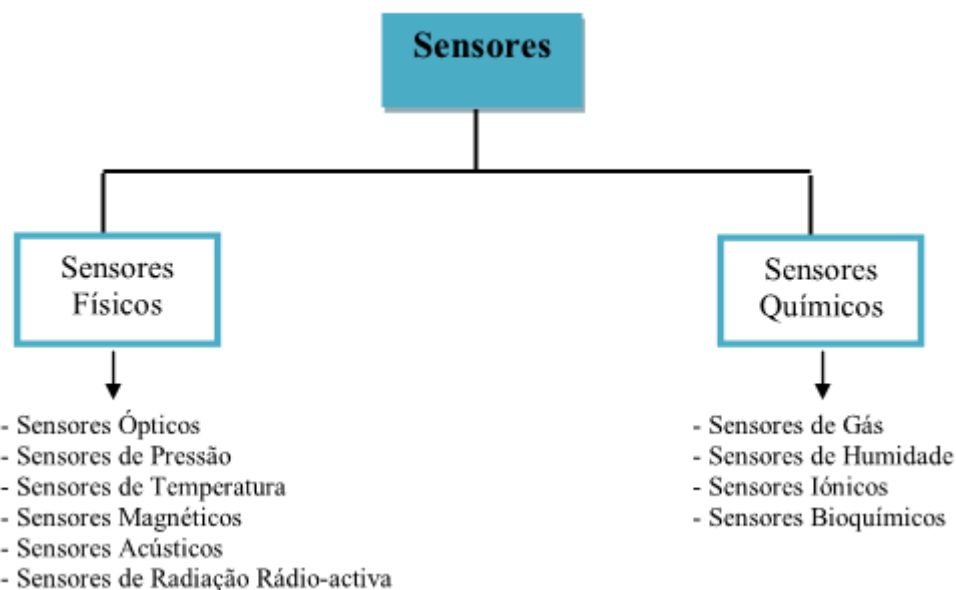


Figura 4: Classificação dos sensores de acordo com o seu princípio de funcionamento.

Os sensores físicos têm na base da sua concepção efeitos físicos, como por exemplo os piezoelétricos, termoelétricos, fotoelétricos, electromagnéticos, etc. Os sensores químicos, como o seu nome indica, estão sujeitos a reacções químicas, tais como adsorção química, reacções electroquímicas, entre outras, convertendo depois as variações num sinal eléctrico. Inicialmente estes sensores sofriam uma série de problemas ligados à débil fiabilidade, à impossibilidade de fabrico em série e ao preço de comercialização. Todavia, algumas destas dificuldades foram ultrapassadas e os sensores químicos estão-se a impor gradualmente nas mais diversas aplicações: mais, é tão vasta essa diversidade que na maior parte delas, os sensores aplicados encontram-se de tal maneira inseridas no dia-a-dia das pessoas, que passam despercebidos aos menos atentos e podem tomar diversas formas, tamanhos e aparências. O sensor discutido neste trabalho, o de medição da humidade, está inserido na classe dos sensores químicos, tal como os sensores de gás, iónicos e bioquímico, devido a essas interacções químicas.

3.2. Caracterização dos sensores cerâmicos

A selecção do material adequado para a utilização como elemento sensível à humidade é uma tarefa difícil, devendo a escolha ter por base a sensibilidade a uma vasta gama de humidades, o incremento do nível de adsorção com o aumento da temperatura e elevada estabilidade térmica, o que é conseguido graças à manipulação das características das cerâmicas. Estas apresentam vantagens de possuírem propriedades do ponto de vista da resistência mecânica, resistência ao ataque químico e estabilidade física e química em ambientes adversos

(devido, principalmente, à estabilidade das suas ligações químicas). De facto, os materiais cerâmicos, em particular os óxidos metálicos, possuem aptidão para a detecção de humidade baseando-se a detecção da humidade na variação da impedância do sensor cerâmico, sendo classificados de acordo com os mecanismos de condução, responsáveis pela resposta eléctrica que apresentam.

Ao longo das últimas 4 décadas os sensores cerâmicos vêm sendo uma realidade, o que associado à evolução tecnológica, os tem tornado ainda mais apetecíveis na produção de sensores, pois os materiais são relativamente baratos e acessíveis, a produção ser de fácil controlo e organização, assim como para a produção tanto de pequenas como grandes séries a tecnologia ser satisfatória e permitir elevada reprodutibilidade. De carácter mais específico, temos ainda o facto da temperatura de sinterização das cerâmicas ser menor que a temperatura utilizada no aumento dos monocristais, bem como a possibilidade do controlo directo dos parâmetros (tamanho, superfície e fronteira de contacto dos grãos) que determinam as propriedades das cerâmicas, e por último, a obtenção de poros cerâmicos com tamanho e alocação específica.

3.2.1 Cerâmicas porosas

Concomitantemente com o que foi descrito atrás, sobre o material cerâmico, podemos verificar através da tabela 1, que comparativamente com outros tipos de materiais porosos, a cerâmica é profícua à produção de sensores de humidade, pelas vantagens previamente descritas como o controlo do tamanho do poro, resistência térmica e química elevada, assim como a alta permeabilidade.

	<i>Paper</i>	<i>Polymer</i>	<i>Metal</i>	<i>Glass</i>	<i>Ceramic</i>
Density	Low	Low	High	Medium	Medium
Permeability	Low	Low	High	High	High
Strength	Weak	Medium	Strong	Strong	Strong
Pore size	Large	Controllable	Controllable	Controllable	Controllable
Thermal resistance	Low	Low	High	High	Very high
Chemical resistance	Low	Medium	High	High	Very high
Life time	Short	Short	Long	Long	Long
Machinability	Very good	Very good	Good	Poor	Poor
Cost	Low	Low	Medium	High	Medium

Tabela 1: Características de diferentes materiais porosos (Shimizu, Arai, Seiyama, 1985)

As cerâmicas possuem uma estrutura única, constituída de grãos, contornos de grãos, superfícies e poros, cujo controlo permite a obtenção de microestruturas adequadas para serem utilizadas como sensores de humidade (Shimizu, Arai, Seiyama, 1985). Os poros são espaços

vazios situados por entre os grãos de cerâmica. Os poros podem ser classificados como abertos (ligados á superfície da partícula do pó ou do corpo da cerâmica) ou fechados (não se ligam com a superfície da partícula do pó ou do corpo da cerâmica). Apenas os poros abertos estão em contacto físico com o mesurando. Na Figura, são exibidos esquematicamente os tipos de poros: o poro fechado (a) e os diversos tipos de poros abertos (b, c, d, e, f e g).

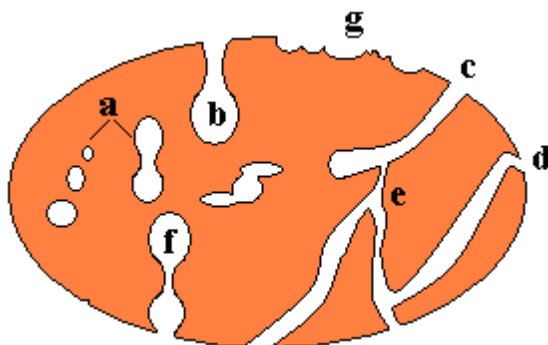


Figura 5: Representação esquemática dos diferentes tipos de poros - (a) fechados ou isolados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interligados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade da superfície (Oliveira R., 2010).

Os poros fechados são inacessíveis ao mesurando, mas exercem influência sobre, as propriedades mecânicas, a densidade, e sobre as condutividades térmica e eléctrica. Outra classificação dos poros é de acordo com sua forma: gargalo de garrafa (b), cilíndricos (c), afunilados (d) e irregulares (f).

Um parâmetro básico dos poros é o seu tamanho, D (o diâmetro da secção transversal média).

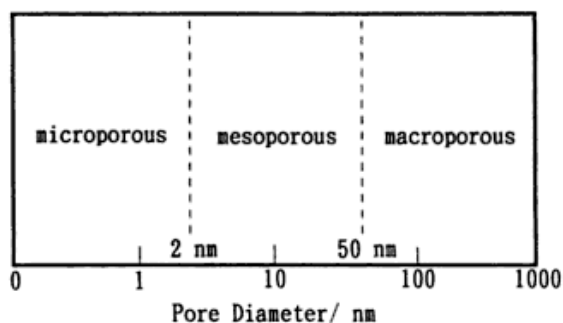


Figura 6: Classificação dos materiais porosos baseados no tamanho do poro (Llewellyn P. L. et. al, 2007).

A união internacional de química pura e aplicada (IUPAC) tem recomendado uma nomenclatura específica para o tamanho dos poros: microporo (diâmetro $< 2\text{nm}$), mesoporo ($2\text{nm} < \text{diâmetro} < 50\text{nm}$) e macroporo (diâmetro $> 50\text{nm}$). Assim como a superfície específica (s), dada pela razão entre a superfície total da cerâmica (S) e a sua massa (m), determina outro parâmetro básico.

$$s = \frac{S}{m} [m^2/kg] \quad (5)$$

A superfície específica da cerâmica tem um importante papel nos sensores de gás e humidade. Isto porque o processo de interacção da água (na fase líquida e/ou vapor) com o sólido (sensor) ocorre à superfície do sólido, pelo que quanto maior for esta superfície maior será a quantidade de interacções e consequentemente uma eficácia na acção de obtenção.

O controlo do tamanho, porosidade, e superfície específica dos poros é um problema sério na produção dos sensores com base em materiais cerâmicos. Consegue-se resolver este problema com o controlo adequado do tempo e da temperatura da sinterização ou introduzindo aditivos adequados, que estimulem a formação de poros. Importa realçar o facto de que uma alta porosidade e o tamanho largo dos poros não são sinónimo de alta sensibilidade. Para cada tipo de cerâmica e influência externa, existe um padrão óptimo dos parâmetros. Implicitamente, nos sensores de humidade, a alta porosidade leva a uma alta resistência numa atmosfera seca e a medição em baixas humidades é praticamente impossível.

3.2.2. Princípio de funcionamento do sensor para detecção de humidade

Quando exposto a uma pequena concentração de humidade, as moléculas de água são adsorvidas quimicamente na superfície do composto $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$, devido à presença de alta densidade de carga e de um forte campo electrostático. Na vizinhança da camada adsorvida quimicamente, ocorre a dissociação de novas moléculas de água que se aproximam, formando hidrónio (H_3O^+) e iões hidroxilo (OH^-), de acordo com a seguinte expressão:



A camada adsorvida quimicamente uma vez formada, não mais é afectada pela exposição à humidade (Traversa E. 1994). Após a formação desta primeira camada, com o aumento da humidade relativa, as moléculas de água passam a ser adsorvidas fisicamente.

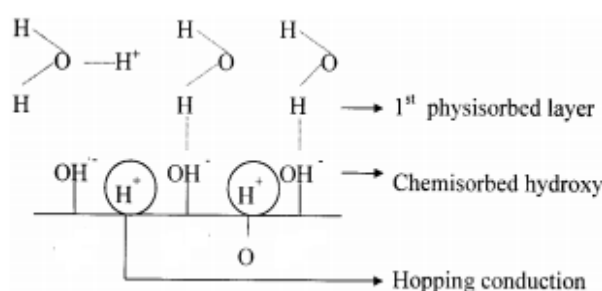


Figura 8 Mecanismo de condução na superfície do do TiO_2 . (Lee N. Y et. al, 2001).

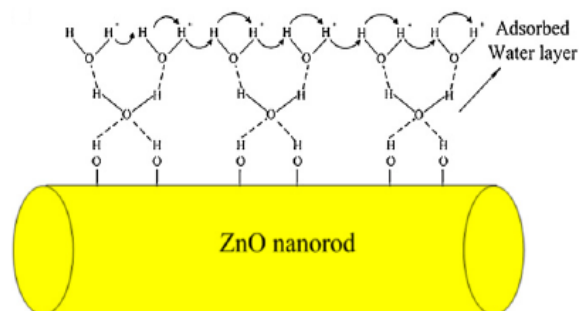


Figura 7 : Mecanismo de condução na superfície do ZnO . (Gu Leilei et. al, 2011)

Nas camadas que subsequentemente se formam sobre esta, a ligação das moléculas de água envolve uma ligação de hidrogénio simples pelo que as moléculas vão adquirindo

mobilidade e liberdade de rotação relativamente às que constituem a primeira camada adsorvida fisicamente. Dessa forma, a adsorção física das moléculas de água muda da primeira para as demais camadas, à medida que a humidade relativa aumenta. A mudança no transporte ocorre quando um ião H_3O^+ liberta um protão à molécula de água vizinha, ionizando-a e formando outro ião H_3O^+ , e assim sucessivamente, resultando numa movimentação protónica de molécula para molécula, a que se dá o nome de reacção em cadeia de Grothus (Costa, M. 1996). Esta sucessão de mecanismos leva a um rápido aumento da condução (diminuição da resistência) com o aumento da humidade relativa (Faia et al. 2004).

Para humidades relativas acima de 40%, com mais camadas de moléculas adsorvidas fisicamente e estando na presença de porosidade aberta, além do transporte de hidrónio nas camadas adsorvidas, começa a ocorrer a condução electrolítica devido à condensação da água nos poros capilares. A quantidade de água condensada depende do tamanho dos poros disponíveis e da sua distribuição, em conformidade com a equação de Kelvin.

$$rk = 2\gamma M / \rho RT \ln Ps/P \quad (7)$$

Onde rk é o raio de Kelvin, γ é a tensão superficial (72,75 dyn cm⁻¹ a 20°C), ρ é a densidade, M é a massa molecular da água, Ps é a pressão de vapor saturado e P é a pressão do gás. Este modelo aplica-se para a condensação por capilaridade da água em elementos com poros cilíndricos fechados em um dos lados. No caso de poros abertos em ambos os lados, é observada histerese na condensação por capilaridade.

3.2.2.1. Fenómeno de adsorção e sua dependência com a temperatura

O desempenho dos sensores cerâmicos são fortemente influenciados pela estrutura porosa pela interacção da água/gás com a superfície, pois as moléculas de água ou gás são adsorvidas à superfície da cerâmica numa ou mais camadas, preenchendo parte do volume dos poros. O nível de adsorção, representado por x , depende da temperatura (T), da pressão (p), do gás (G) e da cerâmica adsorvente (Ads)

$$x = f(p, T, G, Ads) \quad (8)$$

A dependência do parâmetro da temperatura na adsorção, torna-se importante devido à resposta dos sensores na quantidade de moléculas adsorvidas. Sendo E_{ad} a energia que liga a molécula adsorvida à superfície, a probabilidade de uma molécula ter a mesma energia é proporcional ao factor de Boltzman (K)

$$W \sim \exp\left(-\frac{E_{ad}}{KT}\right) \quad (9)$$

Por conseguinte, com o aumento da temperatura a probabilidade das moléculas se encontrarem separadas da superfície aumenta, isto é, a capacidade de adsorção a uma pressão constante, diminui.

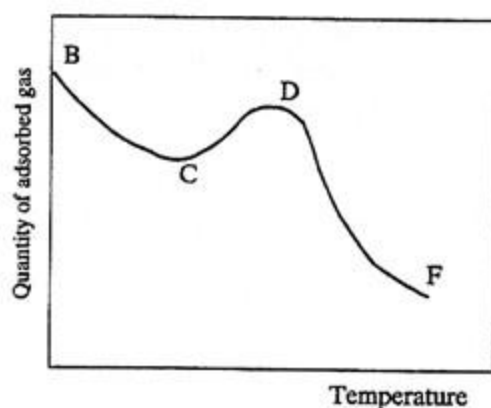


Figura 9: Dependência da quantidade de gás adsorvido na temperatura: BC – adsorção física, DF – adsorção química, CD – transição da adsorção física para a química (Nenov T. 1996)

A figura acima mencionada ilustra a relação entre a temperatura e a quantidade de gás adsorvido, onde se pode inferir que a energia necessária para a activação da adsorção química é maior, surgindo portanto para as altas temperaturas. Quando a humidade relativa é medida, a dependência entre a pressão do vapor saturado (p_s) e a temperatura deve ser tida em atenção. Isto é $p_s \sim \exp\left(-\frac{E_p}{KT}\right)$, onde E_p é a energia de vaporização, ou seja, a energia gasta para conseguir evaporar uma molécula do líquido. A pressão aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. A quantidade de vapor adsorvido é dado por:

$$x \sim \exp\left(-\frac{E_p - E_{ad}}{KT}\right) \quad (10)$$

Como $E_p > E_{ad}$ ($E_p \sim 1eV$), a quantidade de vapor adsorvido a uma humidade relativa fixa aumenta com o aumento da temperatura (Nenov T. et al, 1996). Resultados experimentais demonstram que a resistência dos sensores de humidade, diminui com o aumento da temperatura, de acordo com a seguinte relação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (11)$$

Onde σ é a condutividade, σ_0 a condutividade inicial e E_a a energia de activação (Arshak K. I. et al.)

4. Sensores de Humidade

A diversidade de composições e de inúmeros processos de produção são dados que fazem parte da caracterização dos sensores de humidade. O seu comportamento diverge consoante a sua composição e processo de produção, e, subsequentemente é indispensável conhecer, descrever e

identificar as várias singularidades de sensores cerâmicos de humidade, segundo alguns parâmetros básicos.

Singularidades desejáveis num sensor de humidade:

Para que o sensor de humidade possa desempenhar correctamente a sua função, existem certas particularidades que nele devem estar presentes (Nenov T. 1996):

- Alta sensibilidade;
- Resposta rápida;
- Estrutura simples e pequena;
- Baixo Custo;
- Vasta gama de funcionamento (0-100% HR e 0-100°C);
- Histerese mínima;
- Baixa deriva térmica;
- Estabilidade;
- Elevada durabilidade;
- Reprodutibilidade;
- Resistência a contaminantes;

4.1. Aspectos fundamentais da humidade

Apesar das inúmeras particularidades que fazem parte das características da humidade, devem ser tidos em conta e destacar os seus aspectos fundamentais, sendo eles os vapores de água saturados e os tipos de humidade, que vamos averiguar seguidamente.

4.1.1. Vapores de água saturados

O vapor no estado de equilíbrio é denominado de vapor de água. É do conhecimento do senso comum, que se aumentar a temperatura, a energia média das partículas presentes também aumenta, tornando a partícula susceptível de se “soltar” da superfície do líquido, evaporando-se. O que por sua vez tenderá a aumentar a pressão de vapor saturado.

$$p_s(T) = A \exp\left(-\frac{E_p}{KT}\right) \quad (12)$$

Pela expressão, onde A é uma constante e T a temperatura, podemos inferir que a pressão do vapor saturado aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura.

4.1.2. Tipos de humidade

A humidade é definida como o teor de vapor de água presente no ar ou em outros gases (Wilson J. 2005). A humidade é geralmente medida em termos de:

Humidade absoluta F_{ab} (razão entre a massa de vapor de água e o volume do ar ou gás)
 $F_{ab} = m_{\text{água}} \div V$

Humidade saturada (a temperatura e pressão que um gás condensa em líquido), determinada pela razão entre a massa de vapor de água e o volume $F_s = m_{v.\text{água}} \div V$. Esta humidade define o valor máximo de vapor de água que pode estar presente numa unidade de volume a uma dada temperatura.

Humidade relativa, ou HR (razão entre o teor de humidade do ar em comparação com o nível de humidade saturada, à mesma temperatura ou pressão) (Fontes J.,2005) $HR = 100F_{ab} \div F_s$. Esta pode ser aproximadamente determinada pelo rácio entre a pressão do vapor e a pressão de saturação $HR = 100p \div p_s$ visto que a pressão do vapor de água é proporcional ao número de moléculas por unidade de volume

Humidade de volume, F_v , é definida na divisão do volume parcial de vapor ($V_{\text{água}}$) pelo volume total (V) $F_v = V_{\text{água}} \div V$, e medida em ppm.

Massa de humidade, F_m , é semelhante à humidade de volume, definida na divisão da massa do vapor de água pela massa total $F_m = m_{\text{água}} \div m$.

4.2. Áreas de aplicações dos sensores de humidade

Os sensores de humidade têm cada vez mais aplicações, em diversificadas áreas, quer no controlo de processos industriais, quer no controlo ambiental, bem como na área da saúde, na agricultura e no sector residencial.

As vastas e crescentes aplicações dos sensores de humidade encontram-se em locais distintos da nossa sociedade, que utilizamos diariamente, o que nos permite evidenciar o importante papel dos mesmos.

No sector residencial, podemos encontrar vastíssimas aplicações domésticas, tais como o controlo inteligente do ambiente em edifícios, na cozinha em fornos de microondas, e no controlo inteligente das máquinas de lavar roupa, entre outros. Na indústria automóvel, os sensores de humidade são utilizados no desembaciamento dos vidros traseiros e nas linhas de montagem dos motores. No campo da saúde, são usados em equipamentos respiratórios, esterilizadores, incubadoras, farmacêutica e produtos biológicos. Na agricultura, os sensores de humidade são usuais no controlo do ar nas estufas, na prevenção de orvalho, na

monitorização da humidade dos solos, e nos armazéns de cereais. Por fim, na indústria em geral, podemos ter estes sensores para controlo de humidade em produtos químicos, em secadores, em fornos e ainda, na produção de papel e têxtil, e no processamento de alimentos.

4.3. Classificação dos sensores de humidade cerâmicos

Para classificar os sensores de humidade cerâmicos torna-se necessário salientar alguns aspectos: a quantidade física da humidade (massa e volume de humidade), os mecanismos de condutividade eléctrica, e as propriedades eléctricas da cerâmica, entre outros.

Quanto à função da quantidade física da humidade, destacamos os sensores cerâmicos resistivos, capacitivos e de corrente. Neste caso, o diagrama do circuito equivalente a um sensor de cerâmica é bastante complexo, mas é frequentemente representado, de forma simples, através de associações de resistências e condensadores: para uma resistência R e um condensador C ligados em paralelo, apresentando a resistência (R) e a capacidade (C), respectivamente a impedância (Z) a uma frequência (ω) é:

$$Z = \frac{R}{(1+j\omega RC)} \quad (13)$$

O valor $\tau_0 = RC$ é chamado de constante de tempo do sensor. Quando $1/R \geq \omega C$ a condutância prevalece e o sensor funciona como um sensor resistivo. No caso de ser prevalente a correlação oposta da susceptância, o sensor é então capacitivo.

Relativamente ao mecanismo de condutividade, os sensores cerâmicos podem ser classificados em electrónicos e iónicos.

Já, quanto às propriedades eléctricas, os materiais cerâmicos utilizados para a produção de sensores podem ser separados em semicondutores, dieléctricos, e electrólitos sólidos.

Simultaneamente, os sensores podem ainda ser divididos função de apresentarem sensibilidade volumica ou sensibilidade superficial. Desta desagregação, advém outra classificação como regenerativos e não regenerativos. Os sensores não regenerativos têm parâmetros estáveis e podem ser utilizados em medições contínuas (várias medições). Os sensores regenerativos perdem a sua sensibilidade após uma medição ser efectuada e devem ser regenerados.

Os sensores podem-se descrever e caracterizar de infindáveis formas. As várias categorias relatadas acima são apenas algumas das usadas na classificação dos sensores de humidade. Seguidamente abordamos algumas das características, dos sensores cerâmicos de humidade, que têm sido adoptadas pela literatura.

Características

As funções $R = f(HR)$ e $C = f(HR)$ são chamadas de características dos sensores, em que HR é a humidade relativa, funções essas que podem ser apresentadas de diversas formas: $\ln R = f(HR)$, $\ln C = f(RH)$, $\ln R = f(\ln RH)$, $\ln C = f(\ln RH)$, $\ln R = f(\frac{1}{RH})$, $\ln C = f(\frac{1}{RH})$.

Temperatura característica

A relação $R(T)$ ou $C(T)$ para uma humidade constante é chamado de temperatura característica do sensor.

Resposta característica

Quando existem mudanças abruptas de humidade, a dependência $R(t)$ ou $C(t)$ é chamada de resposta característica. Pode ser medido no intervalo de dois valores fixos de humidade. A resposta de adsorção e de dessorção são distinguidas.

Tempo de resposta

O tempo de resposta (τ) deriva da resposta característica. Este parâmetro determina a resposta do sensor, i.e., o tempo necessário para alcançar um resultado confiável quando ocorre uma mudança de humidade. Pode-se determinar o tempo de resposta como o tempo necessário para alcançar 90% da variação final na dessorção e adsorção, $\frac{\Delta R(\tau)}{\Delta R_0} = 0.9$, onde $\Delta R(\tau)$ é o tempo de resposta de adsorção, τ é a constante de tempo do processo de relaxamento e ΔR_0 é a variação da resistência ($R_2 - R_1$). Esta definição de tempo de resposta não necessita de um conhecimento da forma analítica das características de relaxamento.

Sensibilidade

A sensibilidade à humidade, para além de ser uma das propriedades dos materiais cerâmicos, como referida anteriormente, é também considerada uma característica dos sensores de humidade cerâmicos que pode ser definida de várias maneiras por diferentes autores (Nenov et. al).

- Definição 1

$$\text{Sensibilidade} = \frac{100\Delta R}{R_2\Delta HR} [\% / \%] \quad (14)$$

onde: $\Delta HR = HR_2 - HR_1$ variação da humidade relativa

$\Delta R = R_1 - R_2$ variação da resistência em que R_1 e R_2 são resistência para diferentes humidades.

- Definição 2

$$\text{Sensibilidade} = R_1/R_2 \quad (15)$$

R_1 e R_2 são resistências para diferentes humidades

- *Definição 3*

As características de um vasto número de sensores de humidade protónicos podem ser representadas da seguinte forma:

$$R = A \exp(-k * HR) \quad (16)$$

onde: k é chamada sensibilidade e é definida pelo declive das características e A é constante.

- *Definição 4*

As características de alguns sensores de humidade são de carácter de activação semelhante aos termístores NTC e onde é seguidamente expressa:

$$R = A \exp(K/HR) \quad (17)$$

onde: k é também uma medida de sensibilidade e A uma constante

- *Definição 5*

A condutividade dos sensores de humidade semicondutores depende na pressão do vapor de água em conformidade com a lei:

$$\sigma = \sigma_0 p_{\text{águ}}^{\beta} \quad (18)$$

Onde o índice β é a medida para a sensibilidade

Para este trabalho foi utilizado a definição 1 de sensibilidade.

Intervalo de intervenção da humidade

Este intervalo corresponde à região da humidade relativa em que o sensor mantém a precisão da medição desejada, estando molhado o suficiente. O intervalo de operação do vapor de água é definido da mesma maneira.

Gama de intervenção da temperatura

A gama da temperatura a que um dado material, que compõe um sensor pode ser utilizado para a medição da humidade, é específica de cada material. Os parâmetros que determinam esta gama são a estabilidade do material, o princípio de actuação do sensor, e a sua sensibilidade.

Frequência de actuação

A maioria dos sensores de humidade são alimentados através de uma tensão alternada (AC) e conseqüentemente a frequência recomendada de actuação tem de ser optimizada. (Geralmente a resistência e a sensibilidade diminuem com o aumento da frequência).

5. Procedimentos utilizados para a concepção dos sensores

Os comportamentos físicos e a sensibilidade à humidade nos sensores estão directamente dependentes dos métodos e condições do seu fabrico. Por conseguinte é descrito o processo de sinterização, a tecnologia de películas de filme finas e a apresentação do composto utilizado.

5.1. Processo de sinterização

Segundo Suk-Joong Kang, sinterização é um processo usado na produção de materiais de densidade controlada e componentes de metal ou de pós cerâmicos através da aplicação de energia térmica (Kang S. 2005). Esta técnica é a mais utilizada para a consolidação dos pós, tratando-se de um processo complexo no qual os pós previamente compactados, são expostos termicamente a uma temperatura abaixo do ponto de fusão, envolvendo conseqüentemente uma mudança na microestrutura do material. O objectivo deste processo é a conversão do pó compacto com grande porosidade, num corpo de alta resistência mecânica. Durante a sinterização, o reforço significativo do corpo cerâmico, deve-se ao movimento de átomos (German R. M.), resultando no crescimento dos grãos e formação de ligações fortes entre partículas, seguida da remoção dos poros existentes e concomitantemente a densidade relativa do material aumenta.

5.2. Pares compostos TiO₂ – ZnO

Ambos os materiais semicondutores TiO₂ e ZnO são excepcionalmente versáteis, conseqüentemente têm sido amplamente investigados com vista à sua utilização como sensores de humidade. Sensores de humidade com base em ZnO, apresentam alta estabilidade química e física, boa sensibilidade, bem como resposta rápida e tempo de recuperação. No entanto a baixa capacidade de adsorção do ZnO é uma desvantagem inerente, o que torna bastante difícil a sua utilização como sensores de humidade com elevada sensibilidade. Já o TiO₂ têm características mais hidrófilas, devido à adsorção dissociativa da água, de forma que a sua utilização em

sensores de humidade tem sido intensamente estudada. Em contrapartida sofrem de uma alta resistência, acentuada histerese e estabilidade a longo prazo insuficiente (Leilei Gu et. al, 2011).

Portanto, a combinação de ZnO e TiO₂, aparentemente materiais complementares, torna-se uma abordagem promissora para aumentar a sensibilidade à humidade. Tais características são evidenciadas por alguns estudos da literatura que comprovam o bom desempenho deste par de composto.

De facto o estudo feito (YUE Xue-Jun et. al, 2011) indica que o uso do par de composto pelo TiO₂ e pelo ZnO, em comparação com sensores de humidade de apenas um tipo deste composto, apresenta melhores resultados ao nível da sensibilidade, da estabilidade e um alto desempenho, em particular no que diz respeito à variação de impedância que apresenta 4 ordens de grandeza superior. A histerese é também menor, e a resposta e os tempos de recuperação são melhores.

Um outro trabalho (N K Pandey et.al, 2012) demonstrou que o sensor de humidade pode ser feito a partir do sistema binário ZnO-TiO₂ nanocompósito, reflectindo boa sensibilidade, menor efeito de histerese, menor envelhecimento, e menor tempo de resposta e de recuperação.

6. Caracterização Eléctrica e Física

Para um conhecimento mais completo sobre a sensibilidade à exposição à humidade, torna-se importante a caracterização do composto cerâmico. Deste modo, recorreu-se a duas técnicas a fim de estudar as propriedades eléctrica e física, sendo que na primeira utilizou-se a espectroscopia de impedância complexa, e para a conhecermos a estrutura física utilizou-se a microscopia electrónica de varrimento.

A técnica de espectroscopia de impedância AC foi introduzida por Bauerle em 1969, para determinar com precisão a condutividade em electrólitos sólidos, sendo actualmente utilizada como uma técnica padrão para a caracterização eléctrica de materiais (MacDonald J. R., 1987), quer sejam sólidos ou líquidos (iónicos, semicondutores e dieléctricos), ou dispositivos electrónicos. Esta técnica consiste em aplicar uma tensão alternada de frequência variável f , a uma amostra de um material, estando metalizado nas extremidades. Em resposta a esta tensão, gera-se uma corrente alternada devido à acção do campo eléctrico sobre os portadores de carga (Muccillo E. 1993), onde se medem as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência.

Existem diferentes parâmetros podem ser observados num espectro de frequência: a) Os intrínsecos ao próprio material, tais como a condutividade, a constante dieléctrica, a mobilidade das cargas, a concentração de equilíbrio das cargas, e a taxa de geração/recombinação das cargas.

b) Os associados à interface entre o material e o eléctrodo, tais como a capacidade da região interfacial, o coeficiente de difusão, e a injeção e acumulação de carga (Chinaglia D. L. et. al, 2008). Existem vários modelos de auxílio à interpretação dos espectros, sendo que neste trabalho, utilizou-se um modelo baseado num circuito eléctrico equivalente.

No que concerne às propriedades físicas, o recurso ao microscópio electrónico de varrimento (MEV) é essencial. O seu funcionamento consiste na irradiação de um estreito feixe de electrões sobre a área da amostra a ser analisada, em que o resultado da interacção entre o feixe e a amostra, gera electrões secundários e retroespalhados. Através de sistemas de detecção (cintilador, tubo de luz e fotomultiplicadora) são recolhidas essas interacções, transformando os sinais eléctricos em imagens. A técnica de Microscopia Electrónica de Varrimento fornece imagens de alta qualidade da superfície do material pela forte capacidade de ampliação em virtude de os MEV possuírem uma grande profundidade de campo. Fruto destas imagens provém informações importantes para o conhecimento do material, tais como, a composição, morfologia e topografia.

- a) Composição: obtém-se informação sobre dimensão e distribuição dos grãos, e a relação destas com as propriedades físicas do material, tais como o ponto de fusão, reactividade, dureza.
- b) Morfologia: proporciona informação sobre a forma e dimensões das partículas do material, e a relação entre a forma e as propriedades físicas tais como a ductilidade, resistência e reactividade.
- c) Topografia: concede informação sobre falhas e fracturas na superfície do material e a relação destas com as propriedades físicas como a dureza e a reflectividade.

III. Objectivos do Trabalho

O presente trabalho teve, como objectivos, o estudo e a análise da sensibilidade de sensores de humidade com base em materiais cerâmicos, o que implicou a sua preparação a partir de pós de composições controladas de TiO_2 e ZnO , a análise da sua microscopia, bem como a compreensão do envolvimento do sensor na resposta eléctrica às variações de humidade relativa e temperatura, terminando com o estudo do modelo eléctrico equivalente que se ajusta aos sensores.

IV. Realização Experimental

1. Metodologia Experimental em laboratório

No que diz respeito ao trabalho experimental, o método utilizado abarcou duas fases diferentes: a fase da produção, também designada por fabrico de sensores, e a fase da recolha dos dados provenientes da resposta eléctrica, à presença da variação de humidade, temperatura e frequência a que os sensores foram sujeitos.

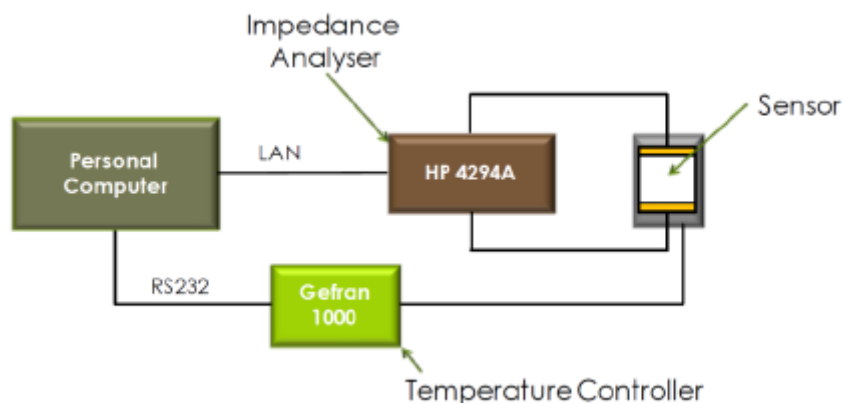


Figura 10: Esquema da composição e estrutura do trabalho experimental (Silva R. 2011)

Para efectuar o registo dos valores da impedância do sensor em resposta eléctrica à variação da frequência, temperatura e humidade, foi utilizado um analisador de impedância que estava em contacto com o sensor por meio de dois eléctrodos, que por sua vez, por meio de uma ligação LAN transmitia os valores das variações de impedância observadas. O controlador Gefran 1000, que permitia definir a temperatura de ensaio escolhida pelo utilizador, encontrava-se ligada ao pc através de uma conexão série RS232. Os valores da impedância foram recolhidos e a temperatura controlada, recorrendo a um programa automático desenvolvido anteriormente. O sensor encontrava-se numa câmara isolada, na qual a humidade relativa era controlada misturando ar seco com ar 100% humedecido, através de dois medidores/ reguladores mássicos.

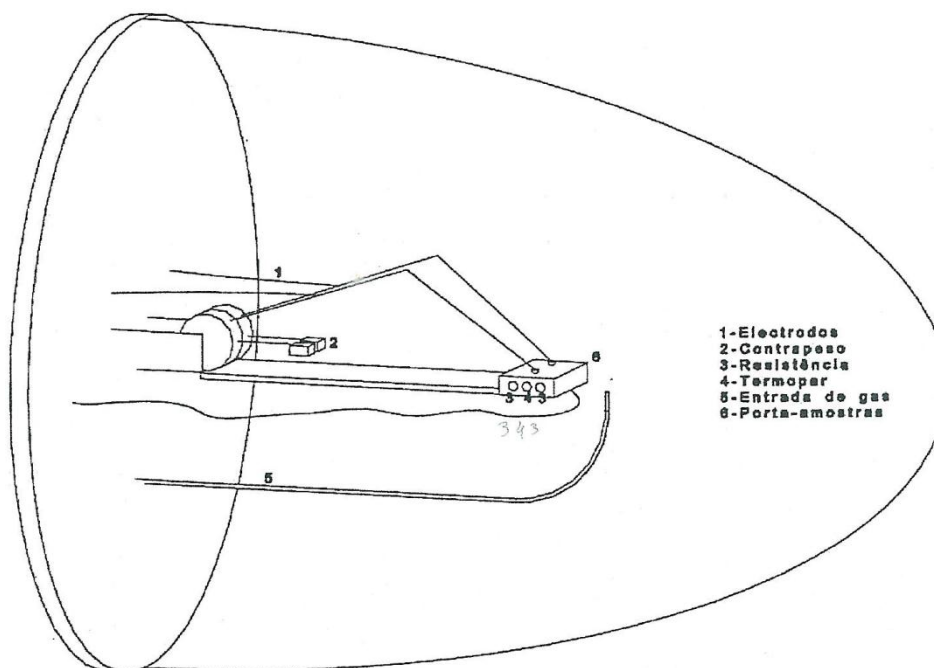


Figura 11: Esquema da câmara de ensaios (Faia P., 2002).

2. Composição dos materiais

Relativamente às matérias-primas utilizadas na investigação experimental, as amostras foram obtidas com recurso a dois compostos. Sendo eles, Óxido de Zinco (Anatase, Fluka AG, pureza > 99 % e tamanho de grão médio inferior a 45µm) e o Dióxido de Titânio (Fluka AG, pureza > 99% e tamanho de grão médio inferior a 45 µm). Num sensor foi utilizada uma mistura de 10% de ZnO e 90% de TiO₂, e no outro 20% de ZnO e 80% de TiO₂ (percentagem da massa total).

3. Procedimento para a produção dos sensores

Passo 1 - Para a produção das duas amostras, foi preciso pesar as substâncias constituintes, recorrendo a uma balança de precisão. Para a amostra A1, pesou-se 270 mg de TiO₂ e 30 mg de ZnO para um total de 300 mg. Já para amostra A2, pesou-se 240 mg de TiO₂ e 60 mg de ZnO, também para um total de 300 mg de massa.



Figura 12: Balança analítica de precisão.

Passo 2 – Os constituintes (TiO_2 e ZnO) de cada amostra foram misturados num almofariz.

Passo 3 – Os pós correspondentes a cada uma das amostras, foram, à vez colocados num recipiente metálico contendo no seu interior uma esfera metálica e procedeu-se à homogeneização da sua mistura, através de um agitador.



Figura 13: Máquina para homogeneizar a mistura à esquerda, e à direita o recipiente onde é colocado o pó.

Passo 4 – Terminado a homogeneização, foram colocadas as misturas em almofarizes e levadas a uma estufa com cerca de 120°C , durante algum tempo para retirar alguma humidade existente.



Figura 14 :Mufla para extrair a humidade existente nos pós.

Passo 5 – Para obtermos uma amostra compacta, foram introduzidas à vez num molde de aço inoxidável de secção rectangular de $8 \times 10 \text{ mm}^2$, contendo no seu interior um êmbolo que permite efectuar a compressão dos pós das amostras.

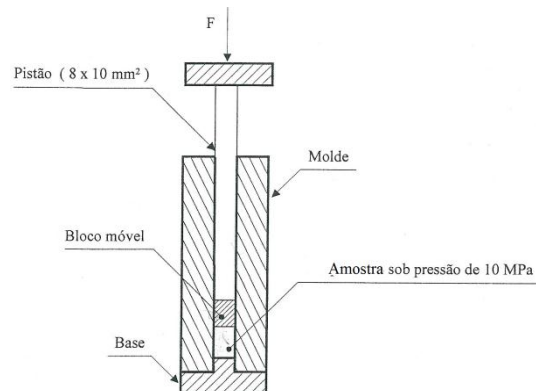


Figura 15 :Molde de formação da amostra (Faia P., 2002)

No fim, com cuidado, foram retiradas as amostras do molde, obtendo-se assim pastilhas compactas rectangulares.



Figura 16: Amostra compacta regular

Passo 6 – Ainda não sendo suficientemente compactas, as pastilhas foram colocadas em dedeiras, criando-se o vácuo no seu interior para preservação intacta da forma regular da pastilha. Foi preciso precaução na introdução das pastilhas nas dedeiras, tanto para não deformarmos as pastilhas, como também para não tocar com a espátula nas dedeiras afim de não as furar, assim como no aperto das extremidades através de um cordão evitando a entrada de ar. O vácuo foi conseguido através de um procedimento algo artesanal; A água corria por uma mangueira com um T: a passagem controlada da água no T, permitia criar o vácuo nas dedeiras nele inseridas.



Figura 17: Amostra colocada em vácuo. Do lado esquerdo, colocação da amostra na dedeira. Do lado direito, a amostra em vácuo.

Passo 7 – Para uma melhor compressão das pastilhas, as dedeiras com as pastilhas no seu interior foram colocadas, num molde metálico de secção circular, cujo diâmetro mede 15mm aproximadamente, contendo um fluido (água), para que a compressão seja exercida uniformemente por toda a superfície volúmica das pastilhas.

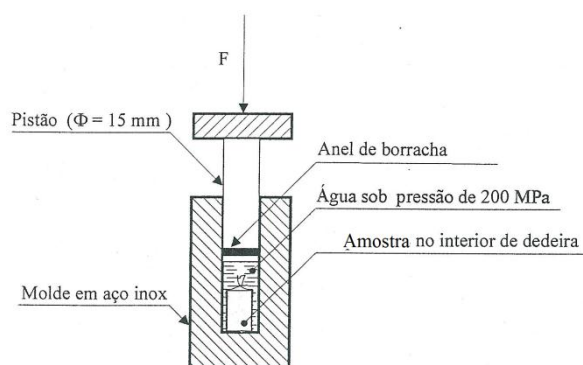


Figura 18 Pressão isostática da amostra (Faia P., 2002)

Passo 8 – Para realizar a compressão, foi colocado o molde numa prensa pneumática, exercendo uma pressão de 5 toneladas no êmbolo do molde, durante 15 segundos. Foi preciso precaução para centrar o molde com o “braço” da prensa, para que a pressão exercida não “entalasse” o êmbolo do molde.



Figura 19: Prensa pneumática exercendo pressão no molde

Passo 9 – Após retirar a dedeira do molde com ajuda de uma pinça, eram enxutas com auxílio de um secador, para evitar contacto de humidade com as pastilhas, aquando da retirada do interior das dedeiras, tendo sido posteriormente sinterizadas no forno a uma temperatura de 500°C.



Figura 20: Amostras inseridas no forno

Passo 10 – Durante 1h, foram sinterizadas no forno, desligando-se de seguida o forno, tendo de se aguardar algum tempo, para que a temperatura do forno descesse até valores aceitáveis para que se pudessem retirar as amostras, sem que estas fossem estruturalmente danificadas, devido às variações de temperatura. Na programação do controlador de temperatura do forno, foi tido em conta o tempo de subida da temperatura (zona de aquecimento) do forno até aos 500°C, que demora cerca de 1 minuto porá elevar a temperatura 20°C. Ou seja, antes do tempo de sinterização de 1h, foi incluído também o tempo da zona de aquecimento, portanto \approx 20 minutos.

Passo 11 – Com as amostras sinterizadas, foram pintadas 2 extremidades com tinta de ouro, para obtermos os terminais, onde foram colocados os eléctrodos para medir a variação da impedância com a variação da humidade a ela exposta, do analisador de impedância. Este passo foi feito com cuidado, com a ajuda de um pincel e de uma espátula, pois sendo as amostras pequenas e não estando seguras, era uma tarefa bastante delicada.

Passo 12 – Para terminar, foram colocadas as amostras já com os terminais banhados a ouro no forno a para fazer a sinterização também dos eléctrodos. Esta sinterização foi efectuada com o forno a 400°C, durante 23 minutos. Visto que o fabricante recomenda a sinterização a 850°C e durante 10 minutos, para não ultrapassar a temperatura de sinterização da pastilha, foi regulada a temperatura para metade da recomendada e com o dobro do tempo da duração.



Figura 21: Amostras com extremidades pintadas com a tinta de ouro e colocadas no interior do forno.

4. Designação das amostras

Designação da amostra	Composição (%)		Dimensões (mm)
	TiO ₂	ZnO	Comp. – larg. – esp.
A1	90	10	9,4 – 7,2 – 2
A2	80	20	9,2 – 7,2 – 2

Tabela 2: Designação das amostras

5. Processo de caracterização

Para melhor conhecimento do material semiconductor em estudo, e para compreensão dos fenómenos de condução presentes, procede-se à caracterização física com recurso ao MEV, e à caracterização eléctrica, como descrito anteriormente no capítulo II. Contudo relativamente à caracterização física, até à data limite de entrega da dissertação, não foi possível, visto que o MEV encontra-se no Departamento de Engenharia Mecânica sendo necessária requisitar a sua utilização, a qual foi solicitada em finais de Junho, não se obtendo resposta até ao momento, mas que será concluído assim que a requisição seja aceite.

Em seguida são discriminadas as etapas executadas para a caracterização eléctrica por via experimental.

Caracterização eléctrica

Para esta caracterização, recorreu-se à espectroscopia de impedância (como se descreveu anteriormente) utilizando um espectroscópio de impedância complexa (Agilent 4294A). Este tipo de análise permite obter informação sobre os mecanismos de condução e o comportamento dieléctrico dos materiais em estudo.

As amostras foram colocadas no interior da câmara de ensaio sob uma base de latão (porta-amostras) constituído no seu interior por duas resistências (220V/100W) e um termopar ligado ao controlador de temperatura, onde se controlava a temperatura de funcionamento do sensor, como se pode ver na figura 11. Para o sistema de medida a amostra estava em contacto com dois eléctrodos de ouro, que faziam a ligação ao exterior da câmara por meio de fios de platina e que por sua vez estavam ligadas ao espectroscópio de impedância complexa através de condutores de ouro. As atmosferas de humidade presentes no interior da câmara de ensaio eram produzidas através de dois canais que controlavam a mistura feita por ar 100% húmido (ar sintético saturado com vapor de água) e ar 100% seco (ar sintético seco), que permitia um caudal de 0 a 120ml/min. A saturação do ar foi concretizada por meio de imersão do ar sintético num frasco isolado com água, que na sua entrada o ar se envolvia com a água, que posteriormente seria feita a mistura com o ar seco. Com a mistura destes dois canais, foi possível o controlo da humidade relativa desejável que foi canalizada para o interior da câmara de ensaio, através de um tubo.

Neste trabalho, fez-se variar a atmosfera de 10-90% de humidade relativa com incrementos de 10%, e a temperatura entre 30° e 90°, com passos de 10°. Antes de cada medição eléctrica, utilizando uma dada HR e para uma temperatura definida, foi mantido um caudal de 5 l/h por um período inicial de 90 minutos para enchimento total da câmara: posteriormente a cada alteração da mesma, aguardava-se 60 minutos para estabilização da temperatura. No analisador de impedância foram definidos varrimentos de 1,5kHz a 40MHz da frequência, para sinais de corrente alternada de 0,5V de amplitude, obtendo-se 401 pontos espaçados no intervalo de frequência, que por sua vez, foram transferidos e registados no computador.

V. Avaliação da metodologia experimental

Seguidamente apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos para os sensores A1 e A2. Os diversos pontos representados nos gráficos da impedância complexa foram obtidos na gama de frequências entre 1,5kHz a 40MHz, aplicando os sinais sinusoidais sucessivamente gerados pelo analisador aos sensores.

1. Resultados

1.1 Resposta eléctrica a várias humidades quando sujeito a uma temperatura definida, para o sensor A1

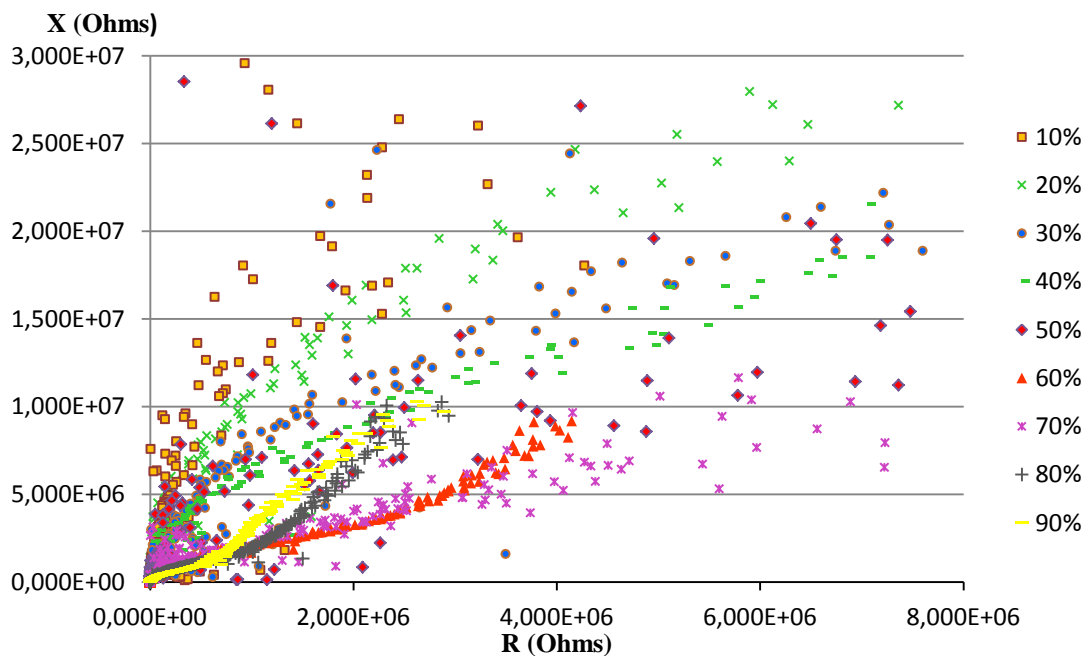


Figura 22: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 30°C

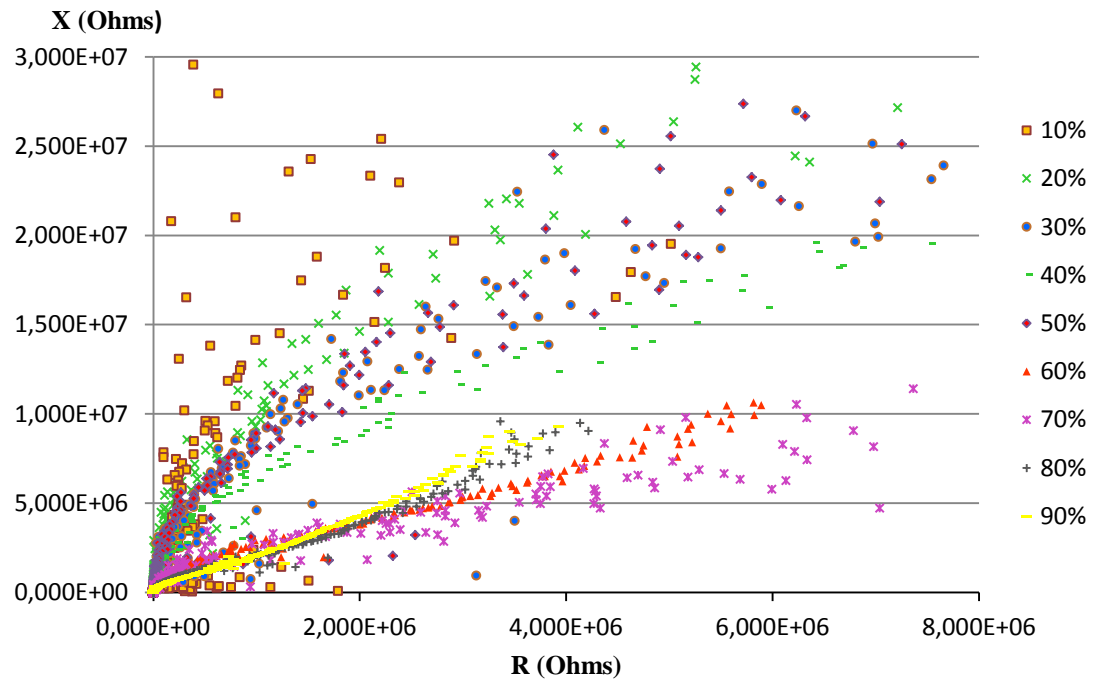


Figura 23: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 40°C

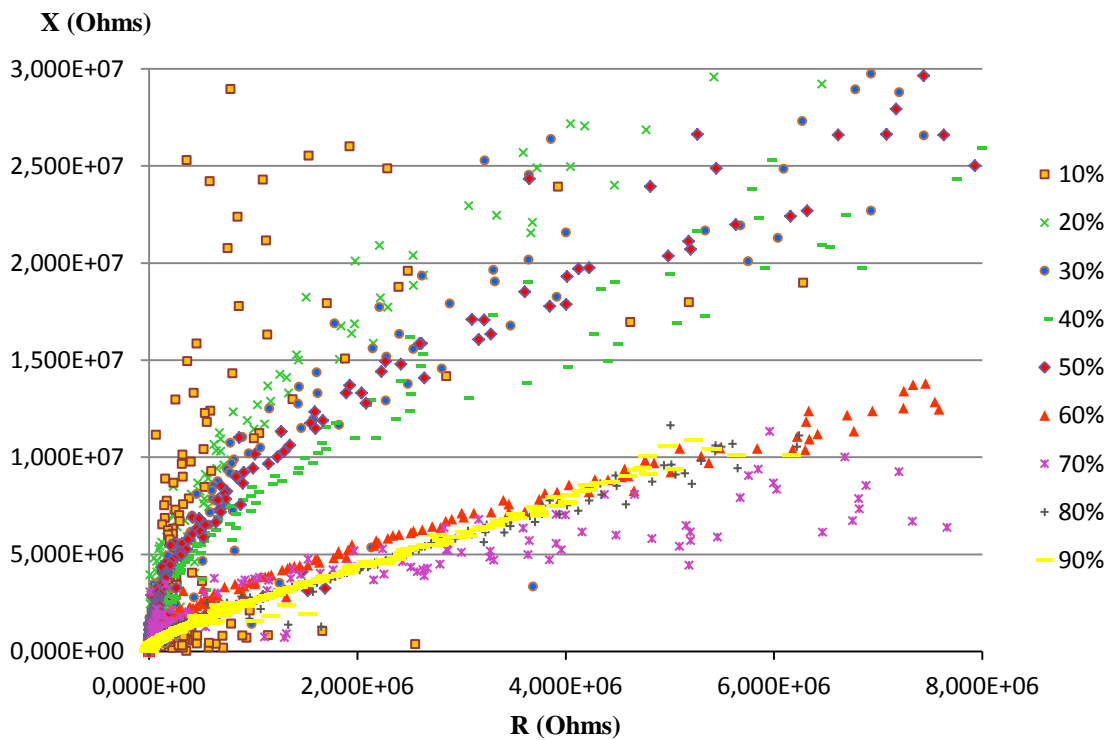


Figura 24: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 50°C

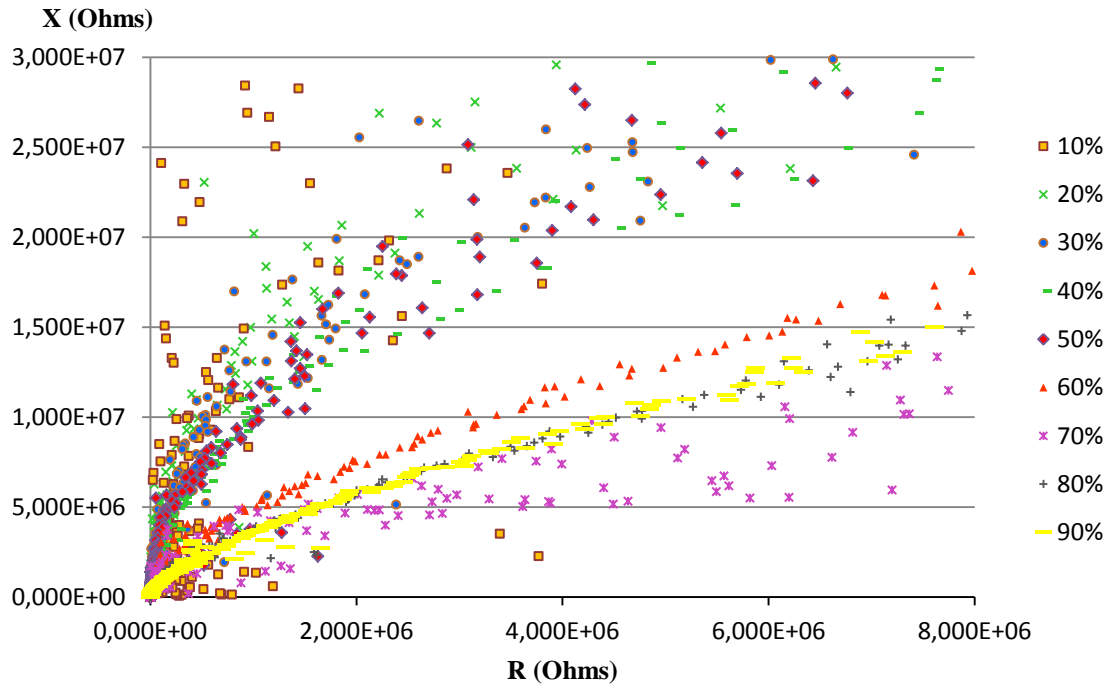


Figura 25: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 60°C

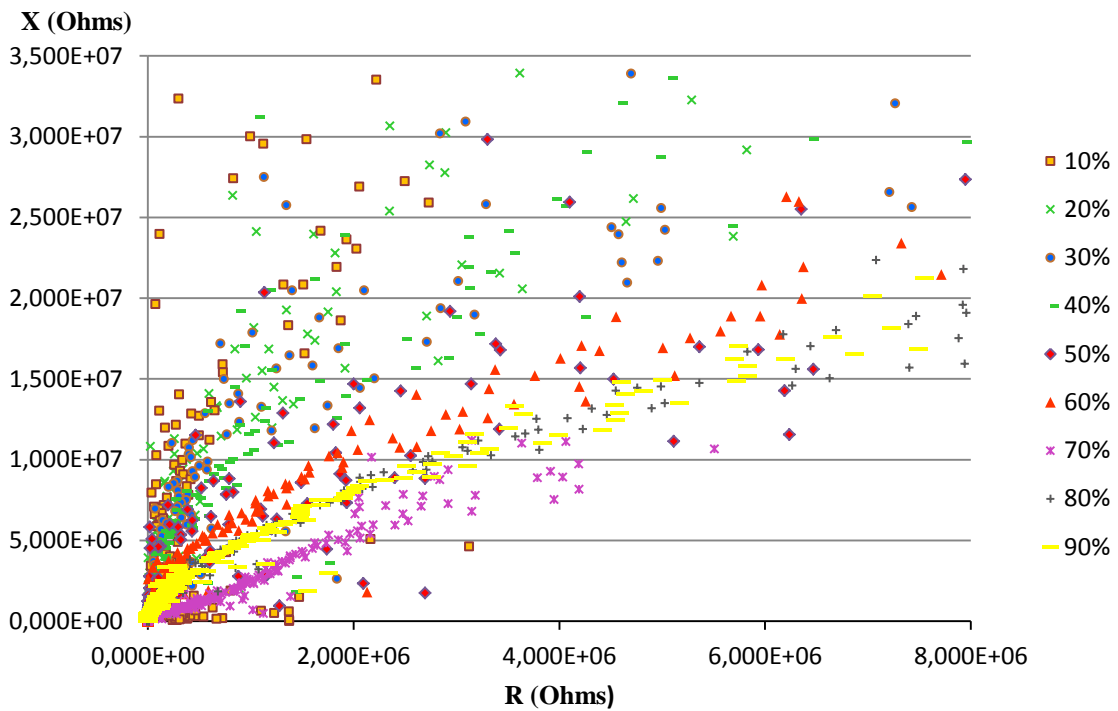


Figura 26: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 70°C

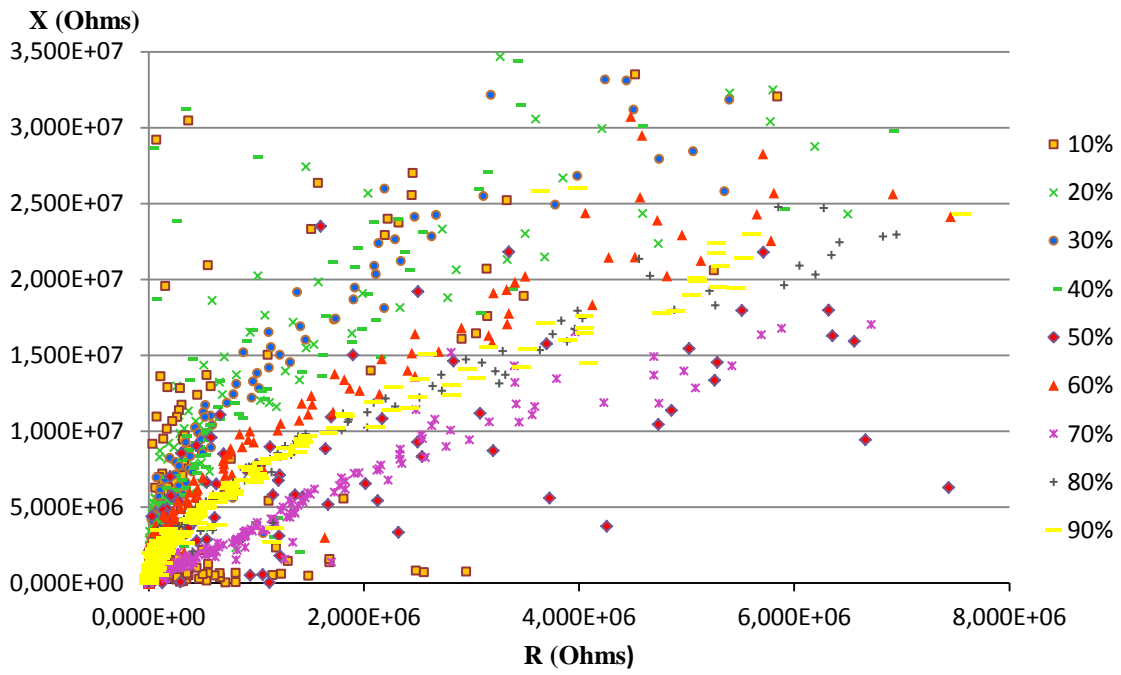


Figura 27: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 80°C

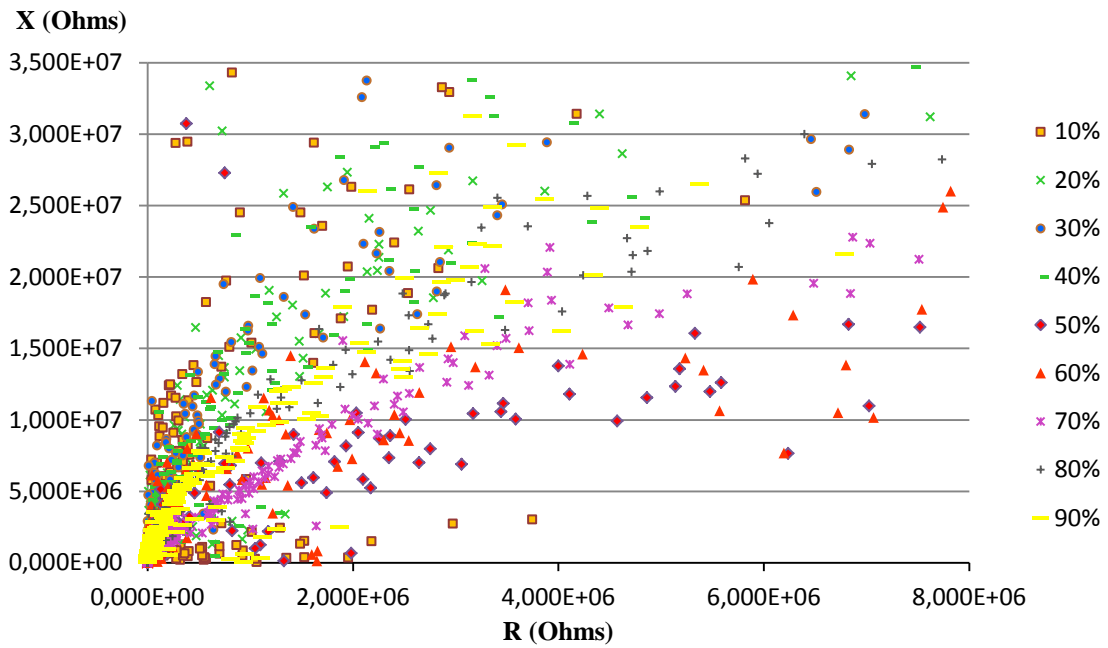


Figura 28: Resposta eléctrica do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 90°C.

Analisando os gráficos da impedância complexa da resposta eléctrica do sensor às variações de humidade relativa a que é sujeito a determinada temperatura de teste, pode-se inferir que a distribuição das diferentes humidades não é tida como uniforme nem tão pouco definida. O sensor A1 até à humidade relativa de 50%, apresenta um indicativo de baixa sensibilidade à humidade, apresentando a curva dos 50% de HR uma ligeira semelhança com um semicírculo muito largo, o que nos indicia a ocorrência da adsorção física da água à superfície do sensor. A partir dos 60% de HR, já é perceptível uma sucessão de pontos dando uma sensação de ordenamento em torno de uma recta, à medida que essa humidade é acumulada. É interessante observar a par desta análise, os gráficos das figuras 29 e 30, onde na representação do módulo da impedância está bem presente essa mesma diminuição da impedância para valores de humidade relativa situados entre 60% e 80%.

A recta mencionada nos gráficos antecedentes representa fenómenos de difusão da água e em situações de porosidade aberta a condensação da água nos poros do sensor, contribuindo para a condução pelo mecanismo de condução iónico. Estas rectas ligadas à HR superior a 60% vão sendo fragmentadas e sofrendo evolução em termos de posição no gráfico: diminuindo em simultâneo a impedância global do sensor, o aumento da temperatura também condiciona a contribuição, devido a uma menor condensação de humidade a temperaturas superiores.

1.2 Sensibilidade do sensor A1 à impedância para uma determinada frequência e temperatura quando sujeito a diferentes humidades.

Em seguida apresentam-se os gráficos para duas frequências escolhidas dentro da gama de variação, 4051 Hz e 12117 Hz, afim de determinar o comportamento do sensor a diferentes frequências.

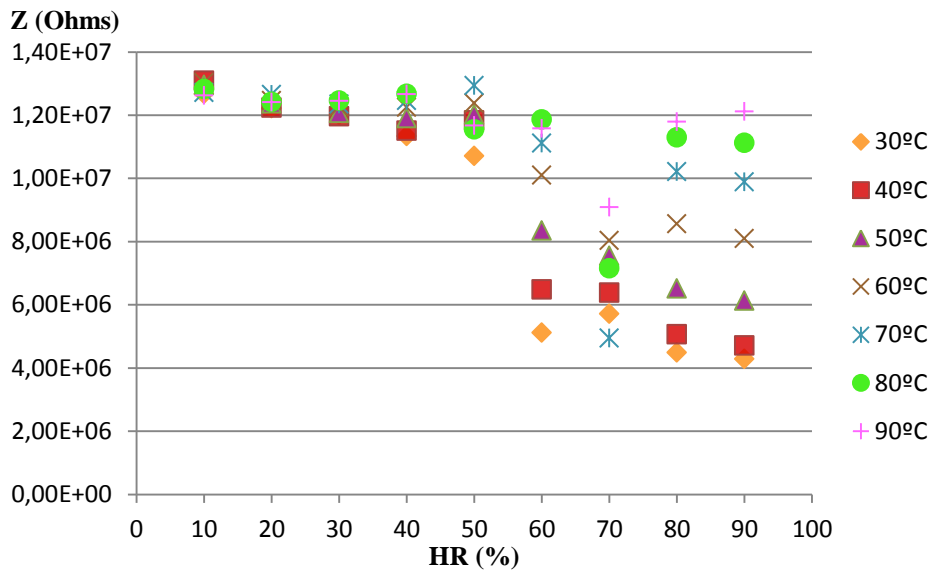


Figura 29: Módulo da impedância do sensor A1 em função da variação da humidade relativa 10-90%, quando sujeito a diferentes temperaturas, a uma frequência de 4051 Hz.

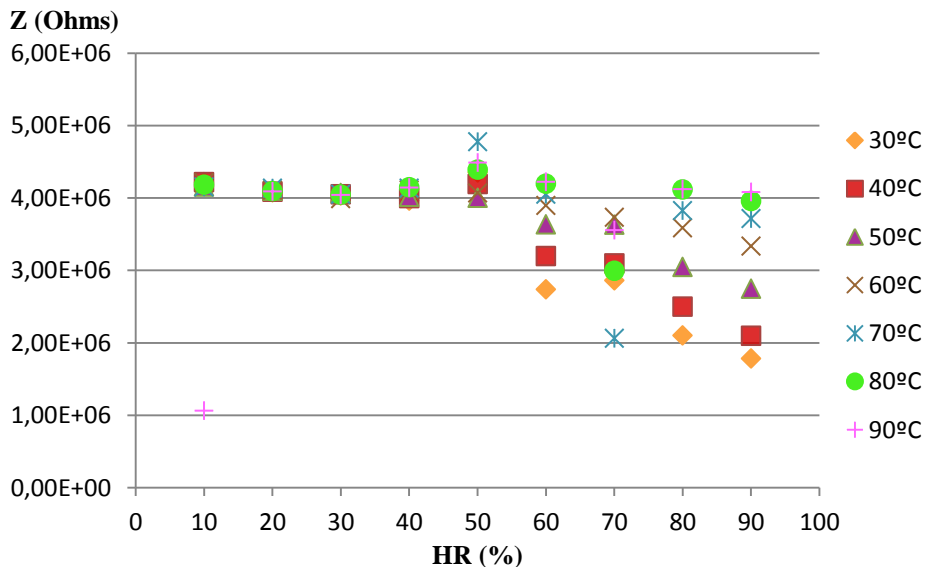


Figura 30: Módulo da impedância do sensor A1 em função da variação da humidade relativa 10-90%, quando sujeito a diferentes temperaturas, a uma frequência de 12117 Hz.

Analisando os gráficos da figura 29 e 30, pode-se inferir que a variação da impedância ao incremento da humidade relativa a que o sensor A1 é sujeito, não é uma relação linear. Inicialmente pode-se afirmar que à medida que a humidade relativa presente é acrescentada, a resposta eléctrica do sensor sofre uma evolução decrescente ligeira da impedância, sendo mais significativa na zona entre os 60 e os 80% de HR para as três maiores temperaturas. Sendo que a partir dos 80% de humidade relativa, este decréscimo volta a ser ligeiro.

Destaca-se a naturalidade do comportamento das curvas para cada temperatura, cujo aumento significa uma menor variação da impedância com o avanço da humidade relativa, visto que há menor depleção na superfície do sensor.

Os espectros para a humidade de 70% e temperaturas de 90, 80,70 e 60°C provavelmente terão de ser repetidos, pois fogem ao comportamento típico, devendo-se muito possivelmente a algum mau contacto ocorrido no decurso dessas experiências.

1.3 Resposta eléctrica a várias humidades quando sujeito a uma temperatura definida, para o sensor A2

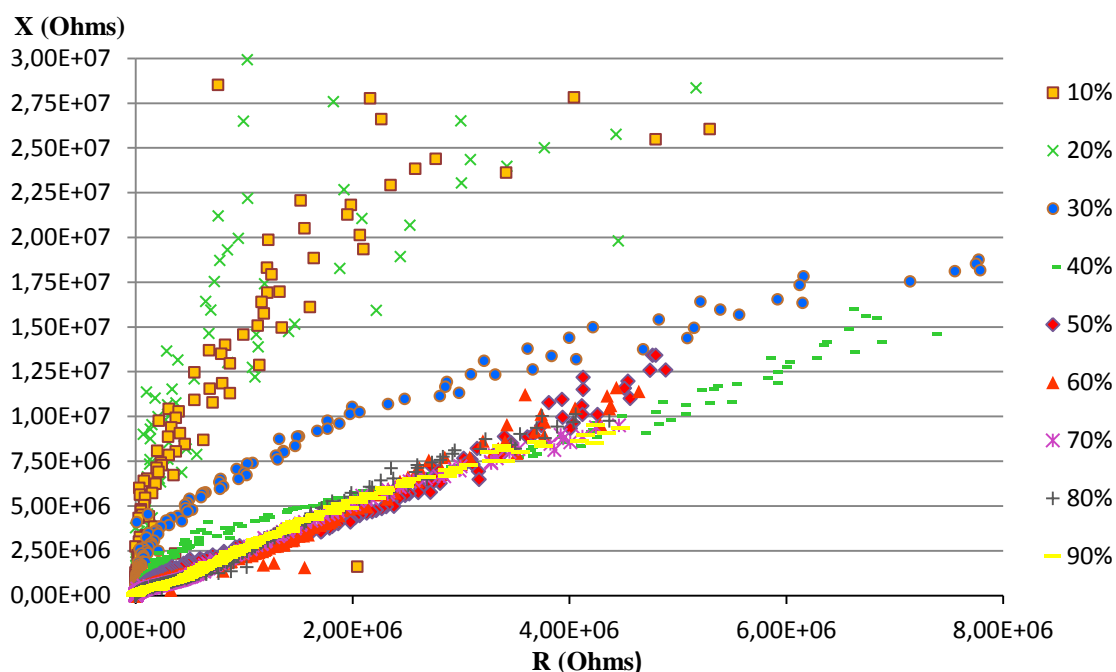


Figura 31: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 30°C

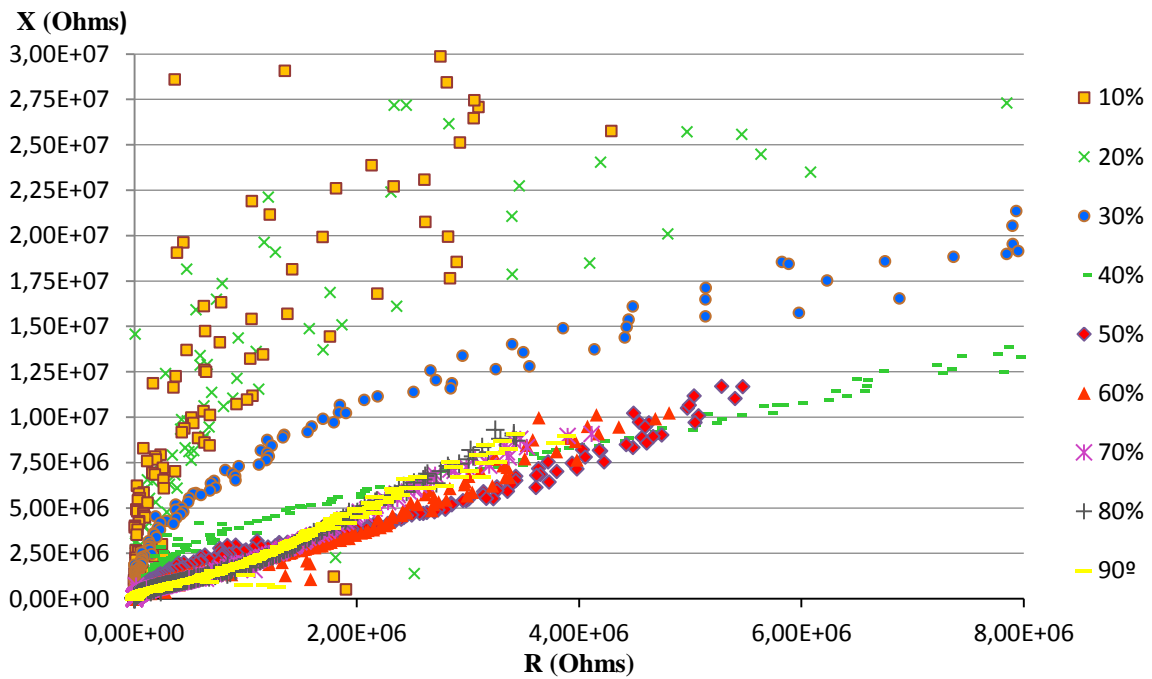


Figura 32: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 40°C

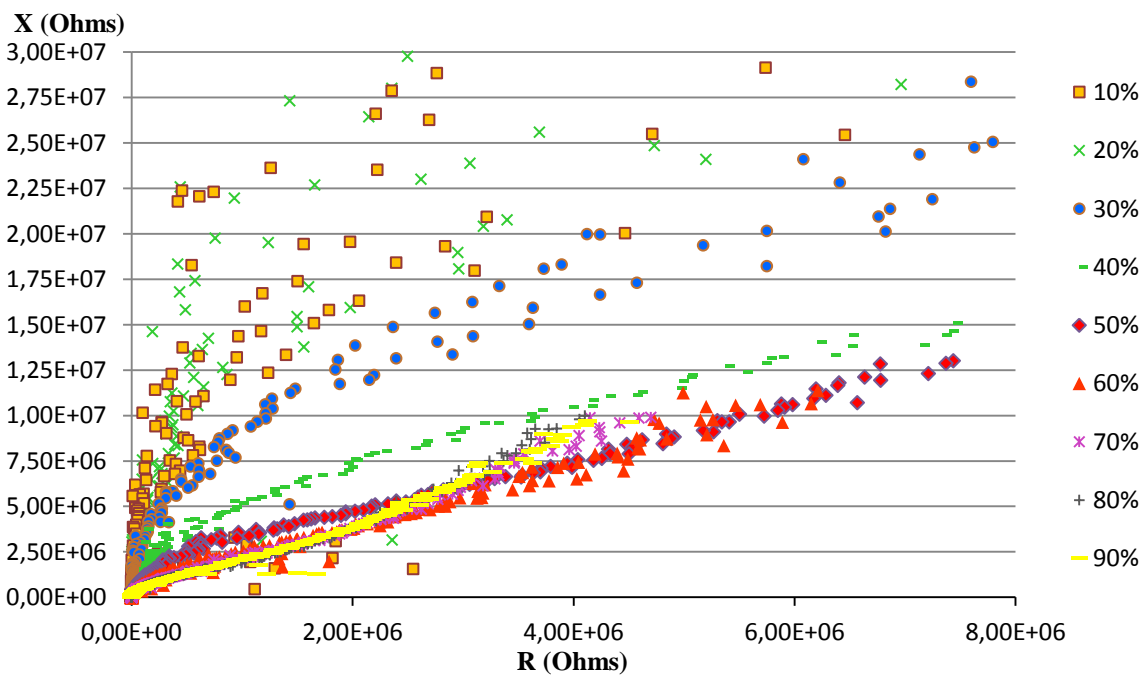


Figura 33: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 50°C

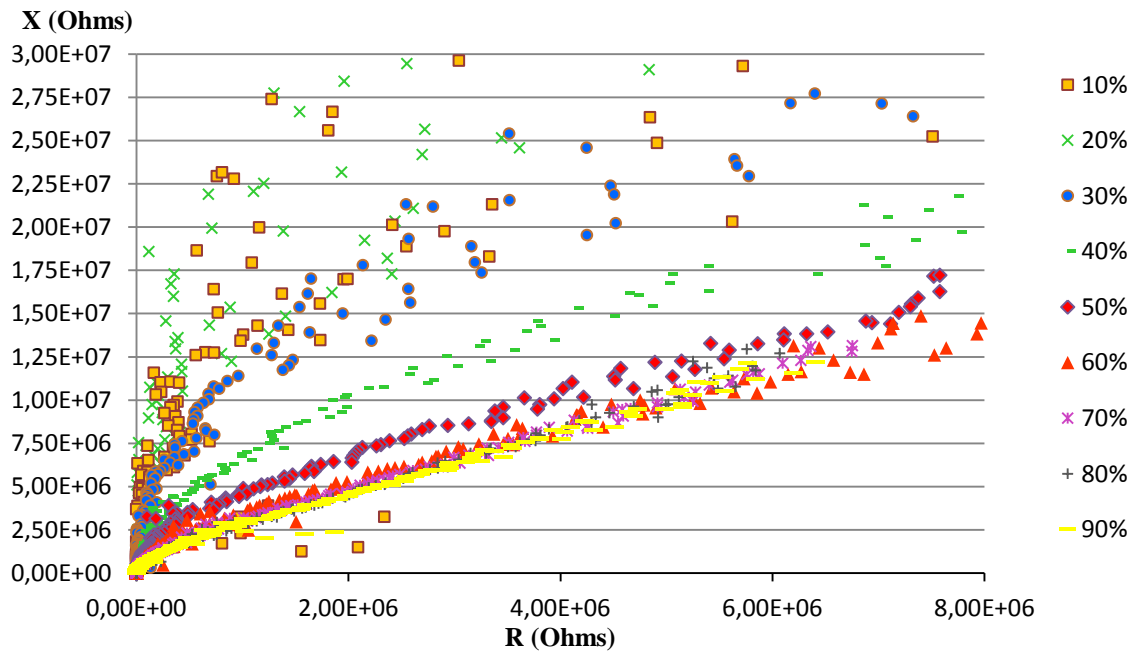


Figura 34: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 60°C

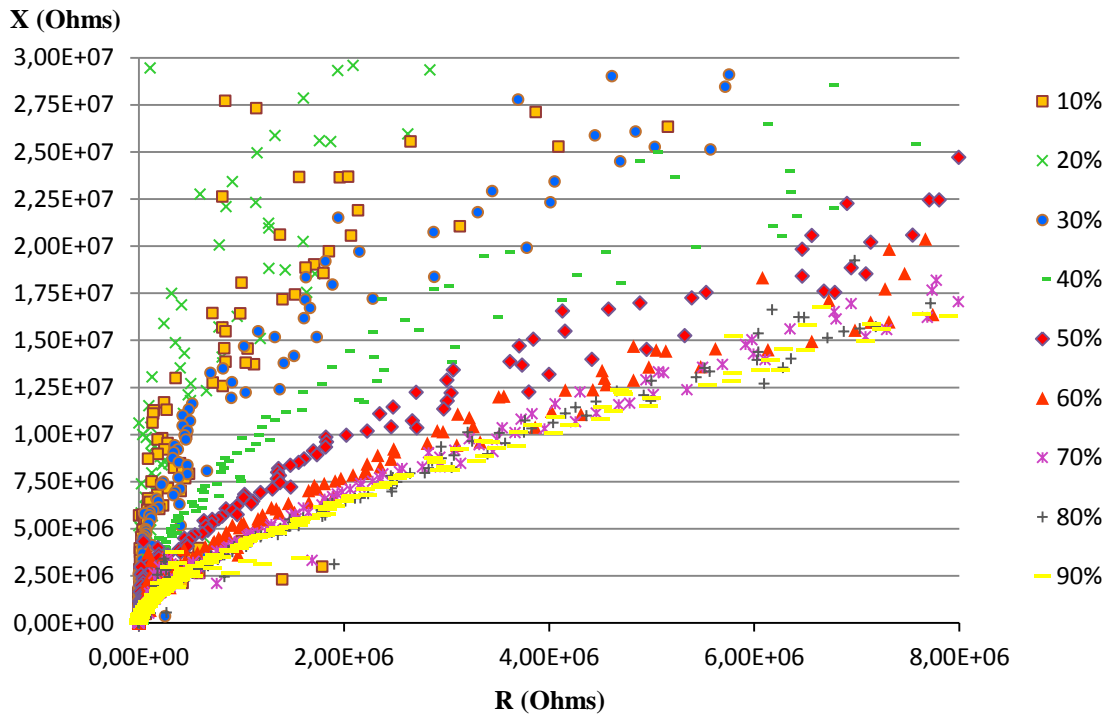


Figura 35: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 70°C

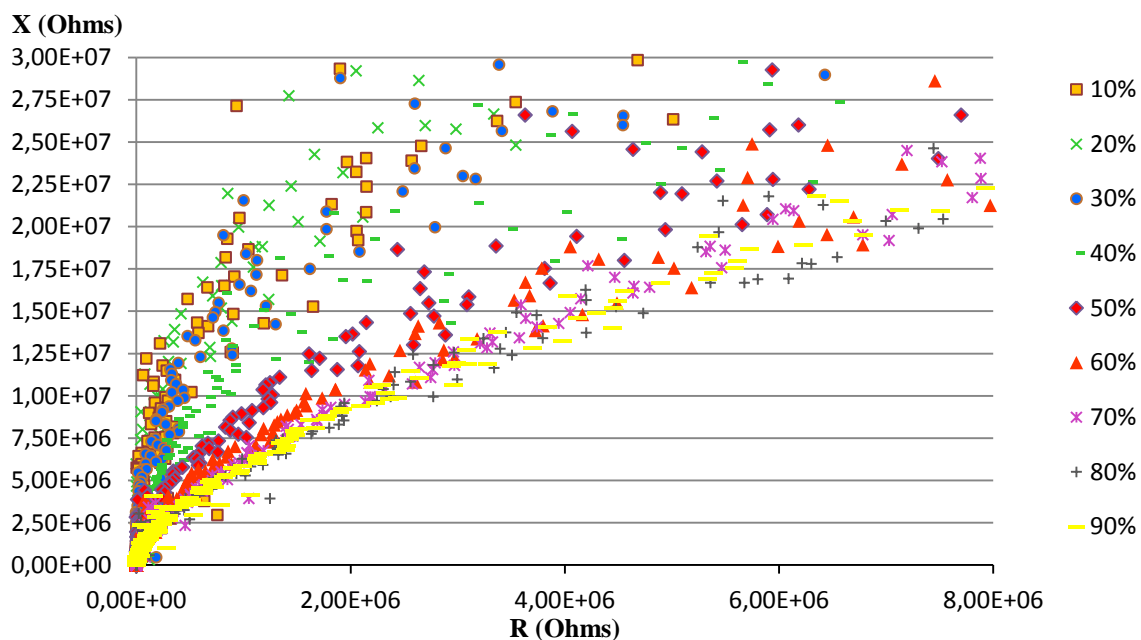


Figura 36: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 80°C

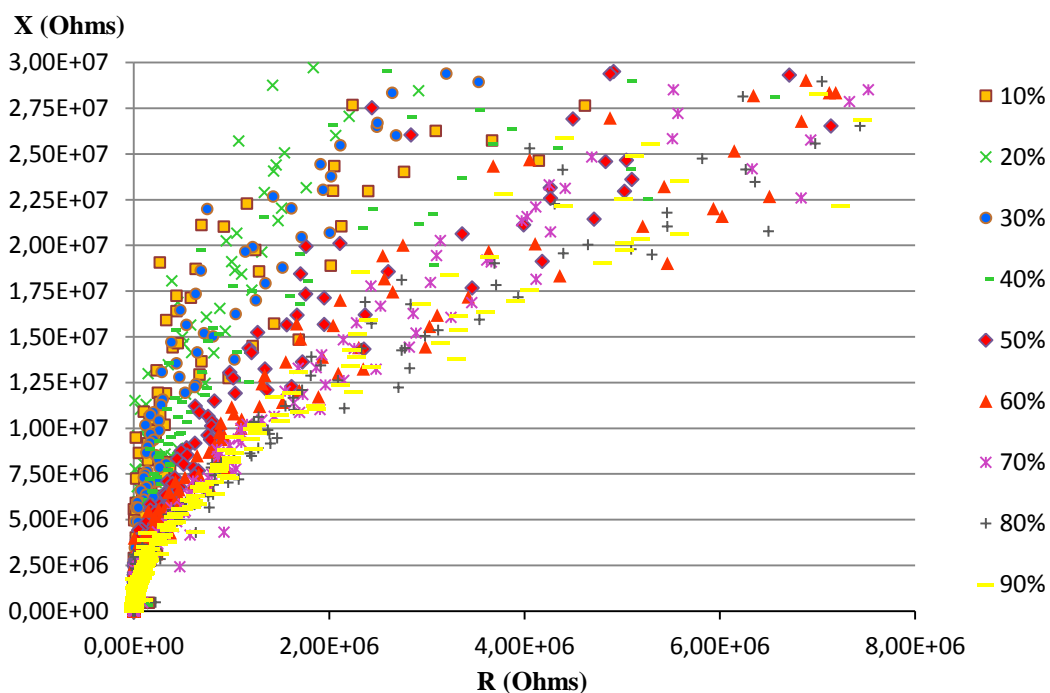


Figura 37: Resposta eléctrica do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10-90% e uma temperatura de 90°C

No sensor A2, pela observação dos gráficos apesar da variação da impedância do sensor às diferentes humidades relativas testadas não ser linear e para as temperaturas de operação escolhidas, consegue-se observar com mais nitidez o seu avanço quando comparado com o sensor A1. A baixas temperaturas é perceptível a distinção das curvas até os 30% de HR com as superiores. A curva da HR 30% demonstra um possível semicírculo muito grande, fazendo a

separação com as restantes curvas, coincidindo com o instante em que se completa a adsorção física da camada de água pela superfície do composto iónico. As curvas de humidades a partir dos 40% HR denotam a presença adicional de uma possível recta, representando o mecanismo seguinte da adsorção, que através da difusão das moléculas da água por acumulação de grandes quantidades de moléculas adsorvidas com o aumento da humidade relativa, permite a condução iónica. Aqui também se torna pertinente a observação a par desta análise dos gráficos das figuras 38 e 39, onde do módulo da impedância verifica uma maior diminuição da impedância para valores de humidade relativa situados entre 40% e 70%.

1.4 Sensibilidade do sensor A2 à impedância para uma determinada frequência e temperatura quando sujeito a diferentes humidades.

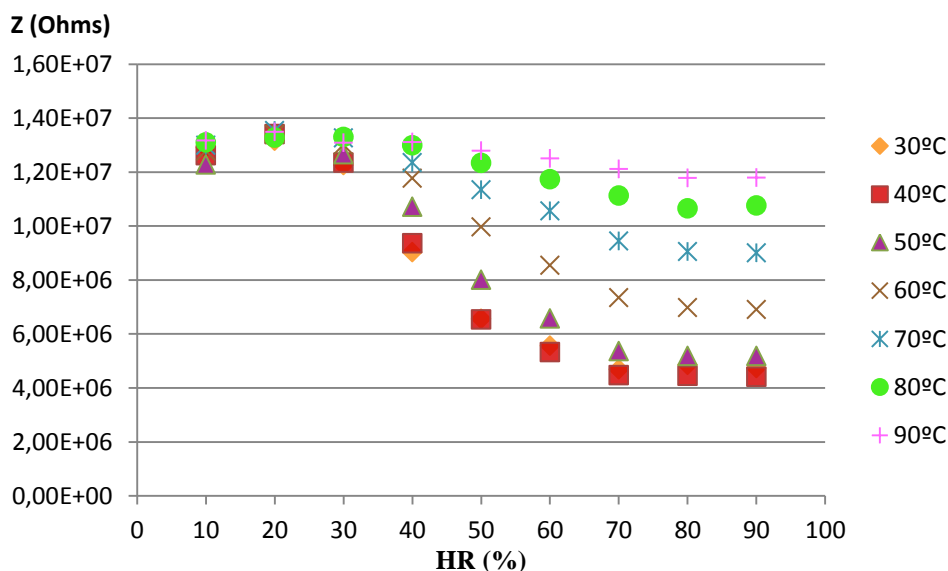


Figura 38: Módulo da impedância do sensor A2 em função da variação da humidade relativa 10-90%, quando sujeito a diferentes temperaturas, a uma frequência de 4051 Hz.

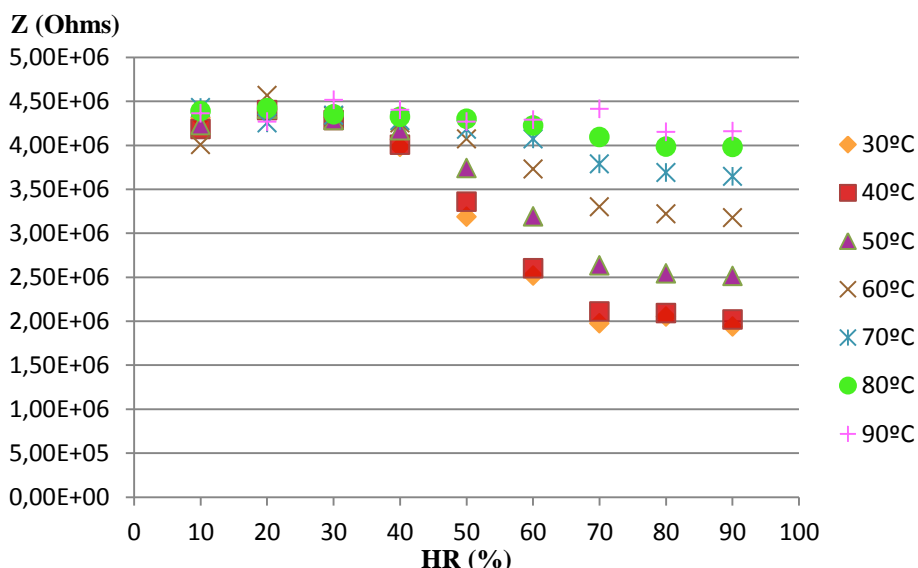


Figura 39: Módulo da impedância do sensor A2 em função da variação da umidade relativa 10-90%, quando sujeito a diferentes temperaturas, a uma frequência de 12117 Hz.

Nas figuras 38 e 39, a variação da impedância com a dependência da umidade relativa, não mostra uma relação linear, mas afigura-se como tendo um comportamento claro e definido para as diversas temperaturas. O sensor A2 sofre genericamente uma diminuição da impedância, e é particularmente sensível à umidade na gama situada entre os 40 e 70% de umidade relativa onde a diminuição é maior.

Também nestes dois gráficos é notória a posição das várias curvas de cada temperatura, estando estas mais definidas hierarquicamente.

2. Discussão dos resultados

Nas figuras 29, 30, 38 e 39, o propósito fundamental passa por apresentar os resultados da impedância complexa para as diferentes humidades, a dois valores de frequência e as várias temperaturas em função das diversas humidades relativas.

Numa abordagem incisiva sobre a analogia entre os gráficos da impedância complexa a diferentes humidades dos dois sensores, após as interpretações descritas precedentemente, podemos avaliar o sensor A2 como tendo maior capacidade de adsorção da umidade presente na câmara de ensaio, bem como se pode inferir que o sensor A2 tem maior sensibilidade que o sensor A1, em particular na gama situada entre 40 e os 70% de HR, para temperaturas de operação baixas. Por comparação entre os dois valores de frequência representados, denota-se que nos dois sensores, a sensibilidade é maior para valores baixos de frequência: o sensor A2 chega a ter uma diferença de quase uma ordem de grandeza nos valores do módulo da impedância a 4051 Hz.

3. Estudo do modelo eléctrico

Nesta fase do trabalho, foi interessante estudar o modelo eléctrico equivalente para os sensores ensaiados. Como ponto de partida, testou-se um modelo já utilizado em trabalhos anteriores (Faia P. 2009), que representa o efeito da humidade na condução eléctrica e na polarização do material. Os melhores parâmetros de ajuste do circuito eléctrico equivalente, foram alcançados depois de várias tentativas.

Este modelo eléctrico é composto por um circuito paralelo ($R_1//C_2$) que representa a contribuição granular volumosa, outro circuito paralelo ($R_2//C_3$) que representa a extremidade do grão/limite granular para a contribuição do processo de condução global e um condensador C_1 , que representa a capacidade geométrica. Também são acrescentados ao modelo eléctrico dois elementos de fases constantes que representam a difusão de cargas através dos poros preenchidos de água (A_2 e n_2), e a difusão de cargas na região de contacto entre a superfície do sensor e os contactos eléctricos (A_1 e n_1), ambas representadas por expressões do tipo ($Z_{CPE} = Af^{-n} (\cos \frac{n\pi}{2} - j \sin \frac{n\pi}{2})$)

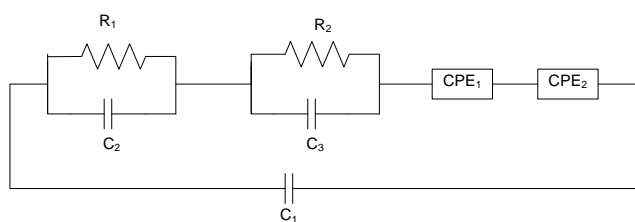


Figura 40: Modelo eléctrico equivalente testado nos sensores A1 e A2

Todos os gráficos de impedância complexa obtidos foram modelados pelo circuito eléctrico equivalente, apresentando-se de seguida alguns desses gráficos obtidos.

Análise do modelo para o sensor A2

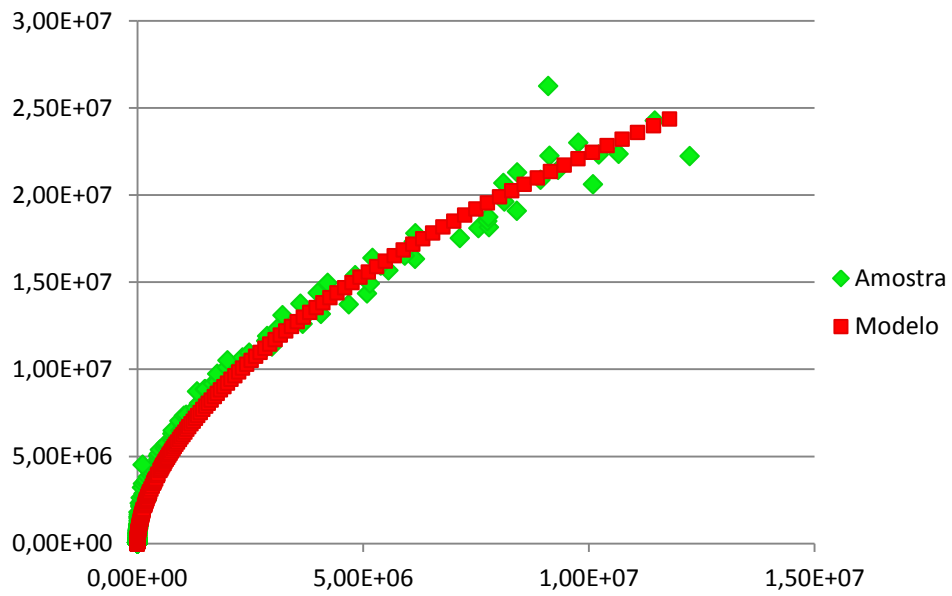


Figura 41: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 30% à temperatura de 30°C

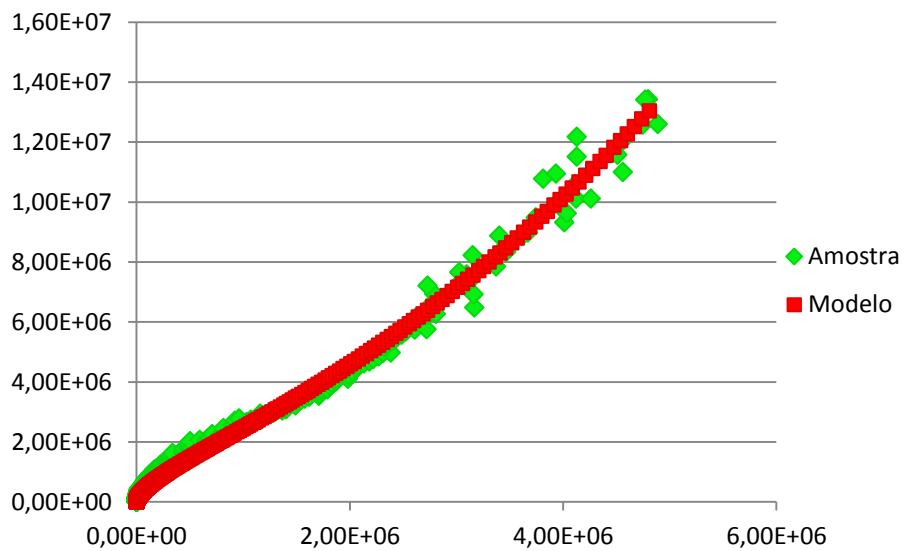


Figura 42: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 50% à temperatura de 30°C

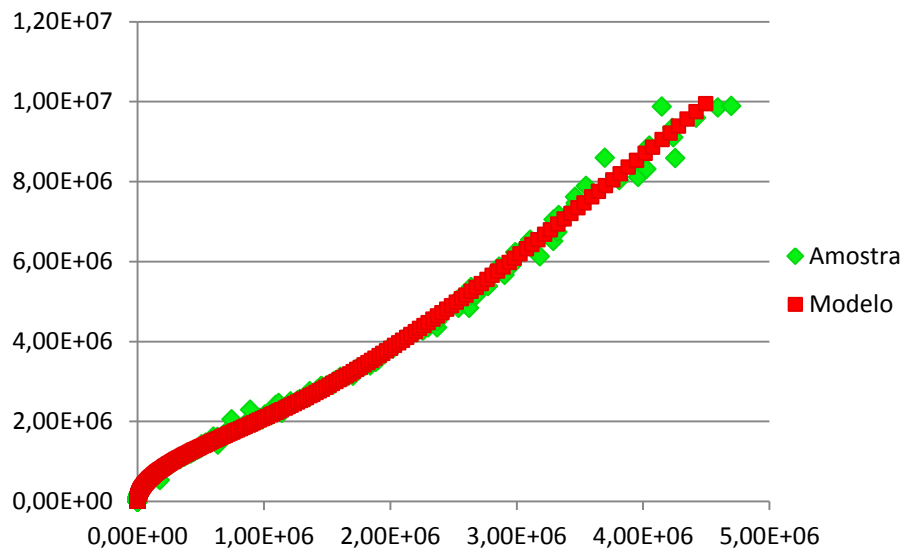


Figura 43: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 70% à temperatura de 50°C

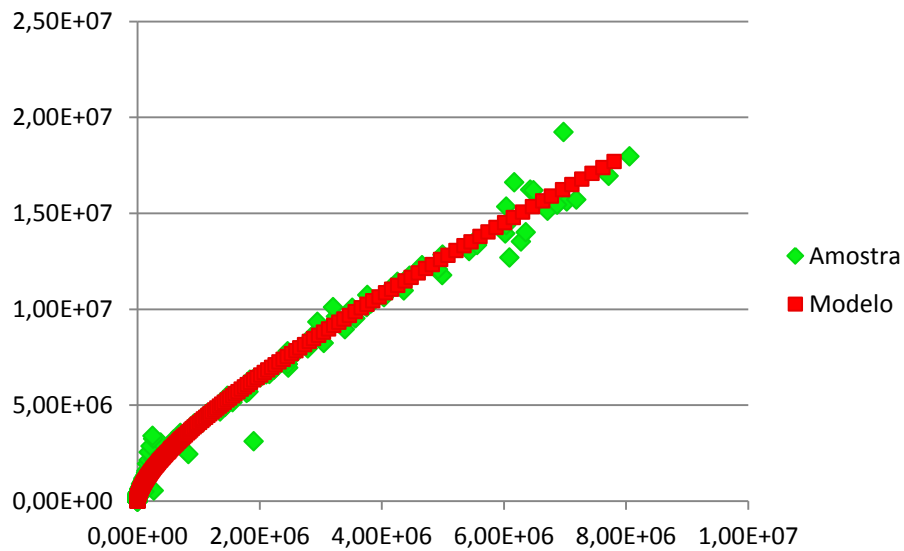


Figura 44: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 80% à temperatura de 70°C

Pode-se afirmar que o modelo eléctrico equivalente teórico estudado ajusta-se ao sensor A2, nas diversas humidades testadas.

Análise do modelo para o sensor A1

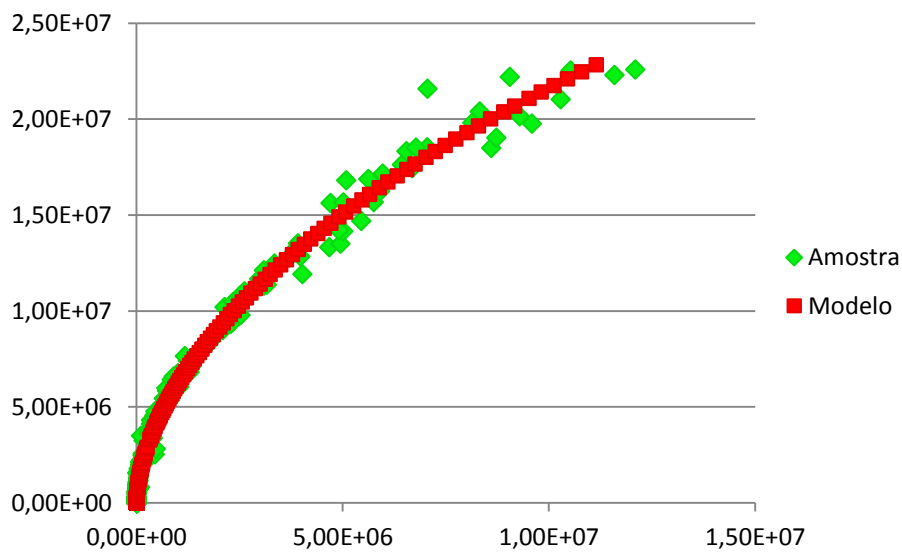


Figura 45: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 40% à temperatura de 30°C

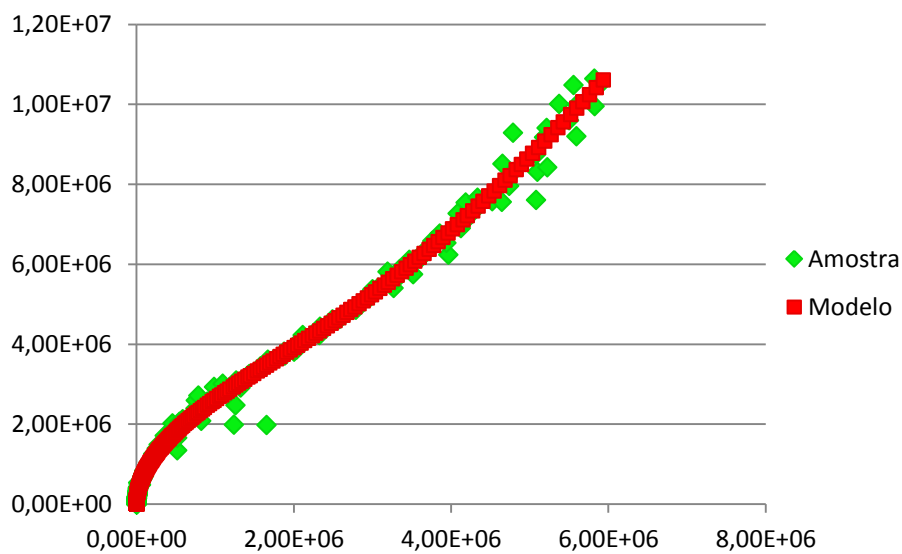


Figura 46: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 60% à temperatura de 40°C

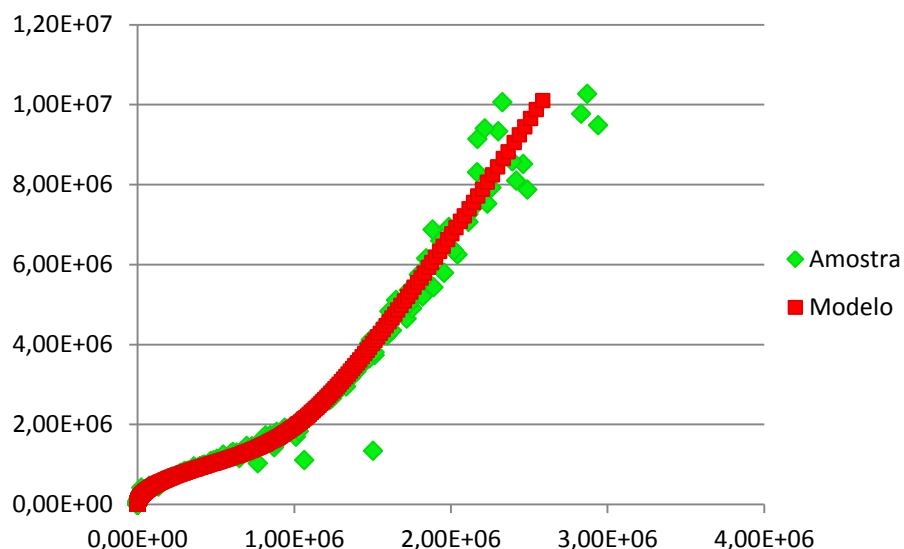


Figura 47: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 80% à temperatura de 30°C

Também se pode verificar que no sensor A1 este modelo adapta-se, nas diferentes composições de humidade.

Tabela 3: Valores dos vários elementos do modelo eléctrico testado a uma temperatura de 30°C no sensor A2

	HR (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
C1 (F)	2,96E-12	2,90E-12	2,79E-12	2,92E-12	2,14E-12	1,11E-12	1,13E-12	5,61E-27	1,75E-12
C2 (F)	4,42E-4	1,66E-4	3,29E-4	3,76E-4	3,07E-4	3,60E-10	5,82E-5	3,12E-4	1,66E-4
C3 (F)	5,00E-4	3,60E-4	2,43E-04	2,91E-10	8,84E-10	4,17E-4	3,01E-4	1,67E-4	4,94E-4
R1 (Ω)	4,58E+5	1,70E+4	7,49E+5	1,07E+5	9,76E+4	1,00E+6	4,41E+1	9,95E+5	6,11E+5
R2 (Ω)	7,03E+5	3,16E+4	3,11E+5	4,40E+5	7,39E+5	1,59E+5	4,71E+4	5,67E+5	9,18E+5
A₁ (Ω⁻¹)	4,77E-9	1,29E-9	1,62E-9	3,13E-8	1,39E-11	7,03E-11	1,77E-6	3,81E-4	5,00E-4
n₁	1,77E-16	1,30E-1	2,61E-1	7,32E-2	9,62E-1	7,80E-1	2,76E-1	2,90E-3	8,30E-2
A₂ (Ω⁻¹)	3,03E-4	5,00E-4	4,04E-4	1,75E-11	2,90E-19	6,29E-09	1,26E-10	8,27E-11	1,43E-10
n₂	3,03E-2	4,92E-1	2,60E-1	8,74E-1	3,89E-1	4,55E-1	7,18E-1	7,68E-1	6,96E-1

Tabela 3 : Valores dos vários elementos do modelo eléctrico testado a uma temperatura de 40°C no sensor A2

	HR (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
C1 (F)	3,03E-12	2,85E-12	3,08E-12	2,40E-12	1,17E-12	3,19E-12	1,02E-27	1,27E-27	1,51E-12
C2 (F)	4,28E-4	4,09E-5	3,50E-4	1,02E-11	1,96E-9	5,00E-4	5,97E-5	4,43E-4	2,60E-10
C3 (F)	4,01E-4	5,00E-4	2,04E-10	4,05E-4	5,00E-4	2,23E-4	3,16E-4	3,88E-4	3,45E-4
R1 (Ω)	5,74E+5	1,02E+5	1,00E+6	7,08E+5	6,00E+5	8,21E+5	2,27E+4	2,61E+5	5,24E+5
R2 (Ω)	5,36E+5	9,60E+5	6,67E+5	8,19E+5	6,98E+5	3,93E+5	3,27E+5	5,60E+5	6,34E+5
A₁ (Ω^{-1})	5,57E-9	2,53E-11	8,69E-9	6,50E-10	2,05E-10	1,31E-10	3,71E-5	5,77E-5	5,92E-9
n₁	9,92E-9	6,49E-1	7,19E-2	4,48E-1	6,34E-1	7,15E-1	9,99E-1	9,71E-1	4,23E-1
A₂ (Ω^{-1})	1,03E-4	6,48E-9	1,97E-4	1,50E-4	1,65E-4	3,22E-5	1,19E-10	1,09E-10	4,52E-11
n₂	1,71E-12	1,47E-3	1,46E-5	1,59E-1	4,52E-1	2,02E-1	7,40E-1	7,48E-1	8,71E-1

Como podemos ver, estas tabelas permitem comprovar a utilização do modelo teórico, pois foi possível estimar e ajustar os valores dos elementos eléctricos presentes no modelo, para as humidades relativas testadas C₁, C₂ e C₃ são os condensadores presentes no modelo, R₁ e R₂ são as resistências e adicionalmente A₁, n₁, e A₂, n₂ são as partes integrantes dos elementos de fase constante.

Para todos os “fittings” testados nos gráficos obtidos da impedância complexa e expressos nas tabelas 3 e 4, é notório a influência da difusão das camadas de água nos eléctrodos. O parâmetro de impedância, A₁, do elemento de fase constante, representando a camada de água no eléctrodo diminui. Já para o parâmetro A₂, representando a contribuição dos poros, onde o fenómeno de difusão dá-se nos poros preenchidos com água, este aumenta a variação da impedância quando a HR cresce acima de 70%.

VI. Conclusão

O presente trabalho incide na caracterização e concepção de compostos cerâmicos para utilização em sensores de humidade. Posto isto, para o estudo e análise da sensibilidade, foram tidas em conta algumas metas a alcançar, tais como a preparação e fabrico de amostras cerâmicas com composições controladas de TiO_2 e ZnO , a compreensão do comportamento do sensor no que concerne a resposta eléctrica às variações de humidade relativa e temperatura de operação a que é sujeito.

A produção das amostras cerâmicas é uma etapa significativamente relevante na questão da avaliação sensorial, pois é a partir desta que se controla a forma, distribuição granular e densidade da amostra compacta porosa.

Desta forma, averiguando os dados obtidos através da realização experimental onde os sensores foram sujeitos a uma atmosfera com diversos níveis de humidade relativa entre 10% a 90%, a temperaturas entre os 30°C e os 90°C , verificámos que o sensor A2 em detrimento do sensor A1 apresentou os melhores resultados. Este facto no comportamento do sensor A2 deve-se à boa sensibilidade que exibiu aquando sujeito às condições de teste, no intervalo de humidade relativa entre os 40% e os 70%, e para as baixas temperaturas de actuação, 30°C , 40°C e 50°C . Assim, podemos constatar que uma maior inclusão do composto ZnO na amostra maioritariamente constituída pelo TiO_2 torna-se mais vantajosa.

No que concerne ao modelo eléctrico equivalente testado inferimos que, este, se ajusta eficazmente aos sensores estudados a fim de reconhecer a região fronteira de grão que contribui de forma significativa para a condutividade dos compostos cerâmicos.

Assim, segundo a observação e análise dos dados recolhidos e indagando os resultados alcançados podemos verificar que os objectivos delineados primariamente foram consumados com êxito.

Acreditamos que o presente estudo tenha contribuído para a investigação dos materiais cerâmicos e seja profícuo na aplicação a sensores de humidade, junto da sua resistividade, selectividade e sensibilidade.

Referências Bibliográficas

- Amado**, F. M. F. & **Borrvalho** R. M. (2004) “Preparação e caracterização micro-estrutural e eléctrica de compostos cerâmicos” Relatório de projecto de Licenciatura Engenharia Electrotécnica e de Computadores da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Arshak** K. I. & **Twomey** K. (2002) “Investigation into a novel humidity sensor operating at room temperature”, *Microelectronics Journal* 33, pp.213-220
- Caridade**, Carina S. Vicente (2005) “Preparação e caracterização micro-estrutural e eléctrica de compostos cerâmicos para utilização como sensores”, Relatório do Projecto, pelo Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Chinaglia**, D. L. et al (2008) “Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino”, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, V. 30, nº 4,4504
- Costa**, Maria Elizabete (1996) “Preparação e propriedades eléctricas de sensores de humidade baseados em cerâmicas de ZnO”, Dissertação de Doutoramento do Departamento de Engenharia Mecânica e do Vido da Universidade de Aveiro.
- Faia**, Pedro et. al (2011) “Humidity composite ceramic sensor investigated by Impedance Spectroscopy”, *Proceedings of the 12th Conference of the European Ceramic Society – ECerS XII Stockholm, Sweden*
- Faia**, Pedro et. Al (2009) “Establishing and interpreting an electrical circuit representing a TiO₂-WO₃ series of humidity thick film sensors” *Sensors and Actuators B* 140, pp. 128-133, Coimbra
- Faia**, Pedro et. al (2004) “Humidity sensing properties of a thick-film titania prepared by a slow spinning process” *Sensors and Actuators B* 101, pp. 183–190, Coimbra
- Faia**, Pedro Manuel G. A. M. (2002) “Detecção de gases tóxicos utilizando elementos semicondutores sensíveis”, Tese de doutoramento em Engenharia Electrotécnica e de

Computadores, especialidade em materiais e campos electromagnéticos, Coimbra, Portugal.

Fraden, Jacob (2010) “Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications”, Fourth Edition, Springer, New York.

German, R. M. (1985) “Liquid Phase Sintering”, Facsimile, Plenum Press, New York,

Gu, L. et al (2011) “Humidity sensors based on ZnO/TiO₂ core/shell nanorod arrays with enhanced sensitivity Sensors and Actuators B” V.159, pp.1– 7.

Hossein-Babaei, Faramarz & **Rahbarpour**, Saeedeh (2008) “Porosity modification for the adjustment of the dynamic range of ceramic humidity sensors”, 3rd International Conference on Sensing Technology, Nov. 30, Tainan, Taiwan.

Ishizaki, k. et al, (1998) “Porous materials: process technology and applications”, Materials Technology Series. Dordrecht, Boston and London: Kluwer Academic Publishers.

Kang, Suk-Joong L. (2005) “Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure”, Elsevier Butterworth-Heinemann.

Lee, N. Y. et al (2001) “New leak detection technique using ceramic humidity sensor for water reactors”, Nuclear Engineering and Design 205, pp. 23–33.

Llewellyn P. L. et al (2007) “Characterization of porous solids VII” – studies in surface science and catalysis, Elsevier, Amsterdam.

Macambira, I. Q. (2002) “Comportamento hidráulico de alguns solos lateríticos para uso como barreira impermeável”, Dissertação da Universidade de São Paulo, São Carlos.

MacDonald, J. R. et al (1987) “Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and Systems”, New York.

Muccillo, Eliana Navaros (1993) “Espectroscopia de impedância e atrito interno de eletrólitos sólidos de $ZrO_2:MgO$ ”, Tese de doutoramento em Ciências, Área de tecnologia nuclear, São Paulo, Brasil.

Nenov, T. G. & **Yordanov**, S. P. (1996) “Ceramic sensors: technology and applications”, Technomic Publishing, Basel, Switzerland.

Nitta, Tsuneharu & **Hayakawa**, Shigeru (1980) “Ceramic Humidity Sensors”, IEEE transactions on components, hybrids, and manufacturing technology, Vol. Chmt-3, No. 2

Oliveira, Rodrigo de Matos (2010) “Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de ZrO_2-TiO_2 para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos”, Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, São José dos Campos, Brasil

Pandey, N. K. et al (2012) “ZnO–TiO₂ nanocomposite: Characterization and moisture sensing studies”, Vol. 35, nº3, Junho de 2012, pp. 347–352

Shimizu, Y. et al (1985) “Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors. Sensors and Actuators”, V. 7, pp.11-22

Seng-Lu Yang & **Jenn-Ming Wu** (1991) “ZrO₂-TiO₂ ceramic humidity sensors” journal of materials science 26, pp. 631- 636

Wilson, John S. (2005) “Sensor Technology Handbook”, Elsevier.

Xue-Jun, Yue (2011) “High-Performance Humidity Sensors Based on Double-Layer ZnO-TiO₂ Nanofibers via Electrospinning”, Vol. 28, nº 9, China.

Internet:

“Semicondutores Extrínsecos” (n.d.) disponível em http://www.graduacao.univasf.edu.br/eletrica/arquivos/Semicondutores_Extrinsecos_28102009.pdf, acessado a 24 de Agosto de 2012 pelas 23h.

Anexos

Anexo 1. Sensibilidade do Sensor A1 e A2 à resistência, reactância e módulo de impedância para uma determinada frequência e temperatura quando sujeito a diferentes humidades.

Sensibilidade do Sensor A1 à resistência, reactância e módulo de impedância para uma determinada frequência e temperatura quando sujeito a diferentes humidades.

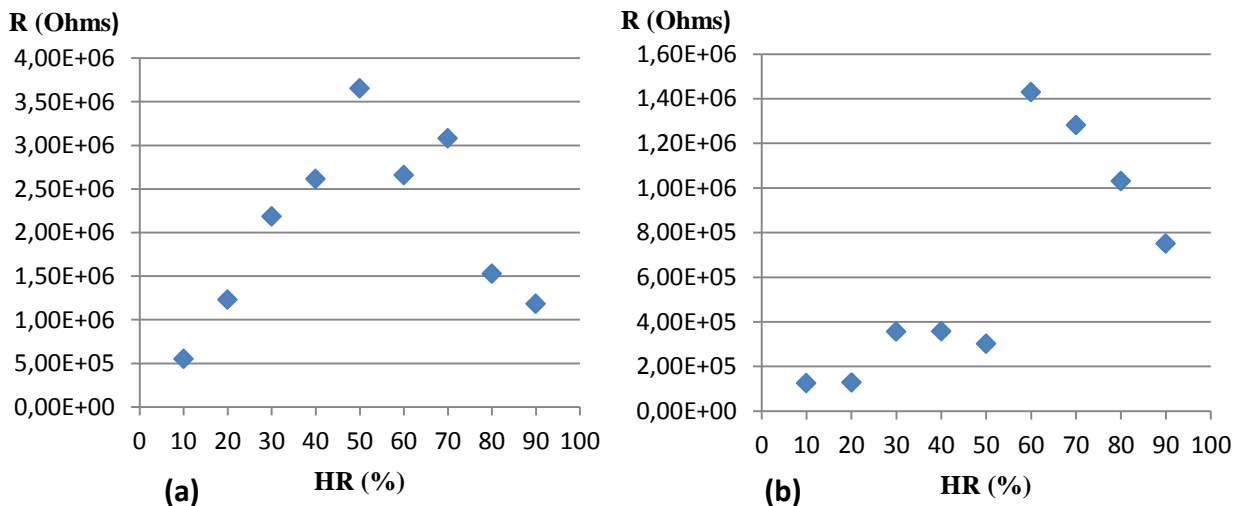


Figura 48: Resistência do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90%, para uma temperatura de 30°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

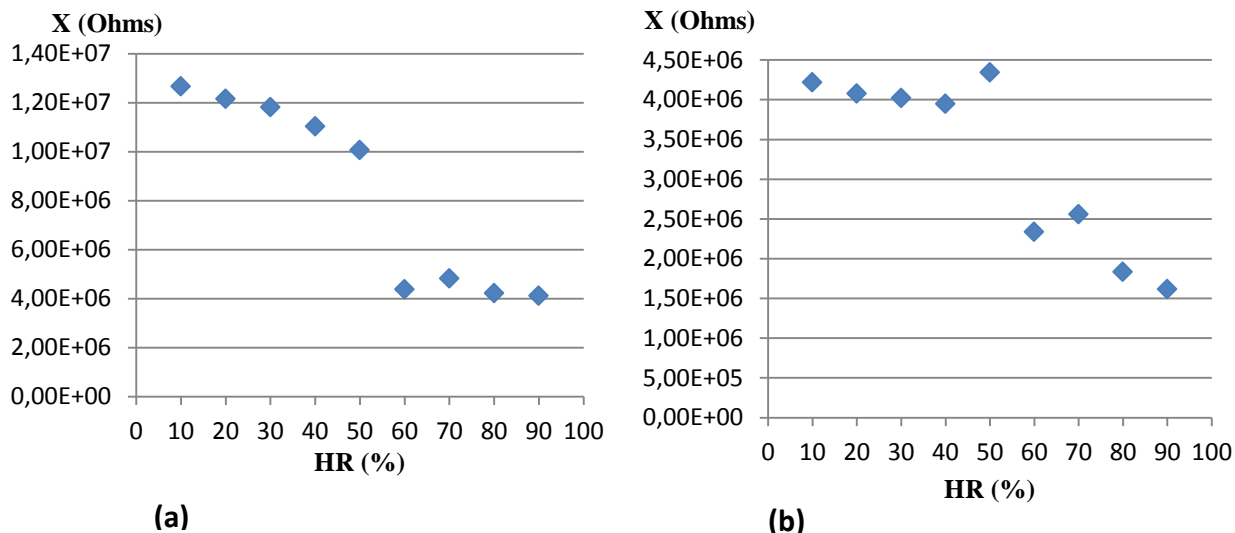
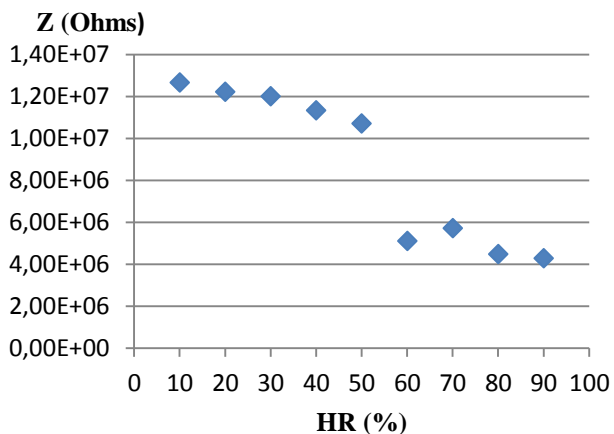
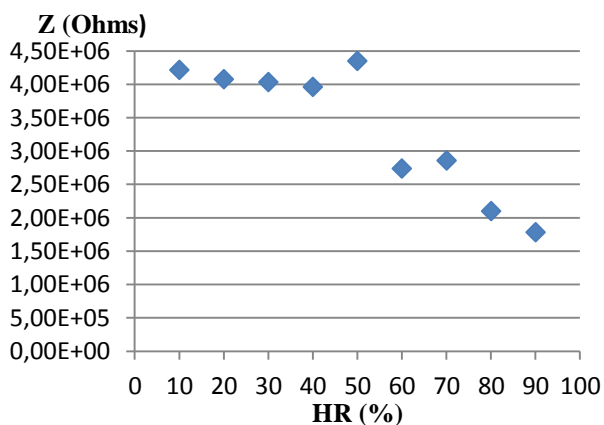


Figura 49: Reactância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90%, para uma temperatura de 30°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

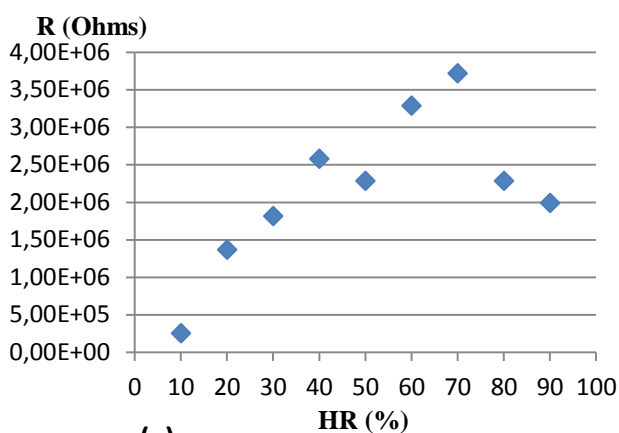


(a)

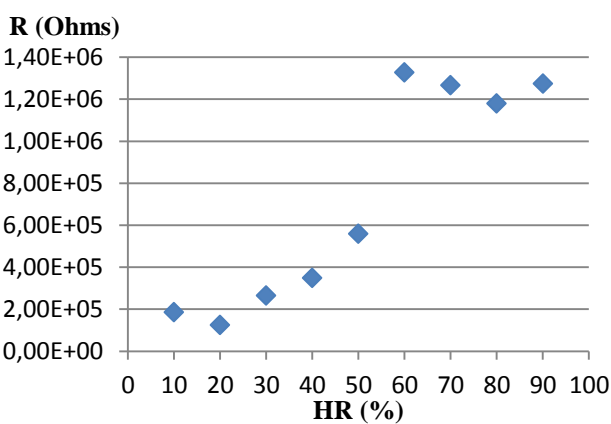


(b)

Figura 50: Reactância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90%, para uma temperatura de 30°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

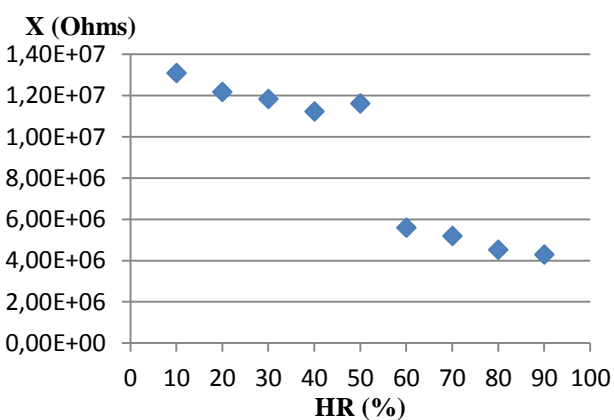


(a)

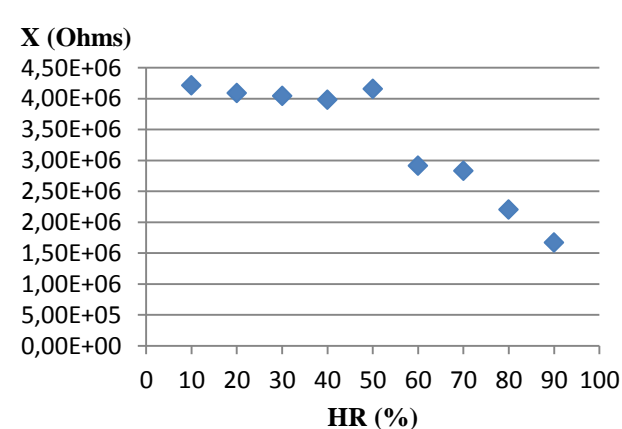


(b)

Figura 51: Reactância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 40°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

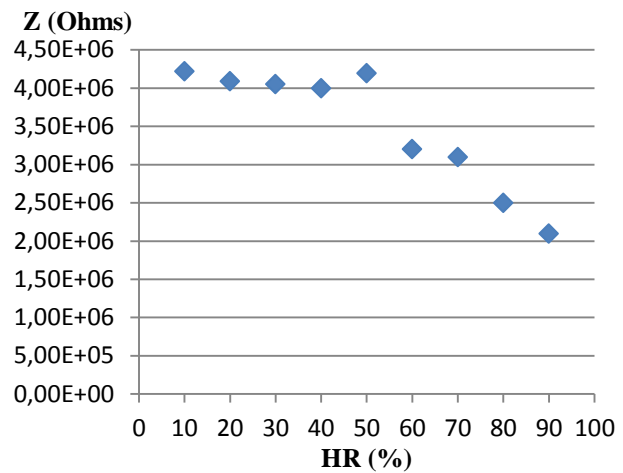
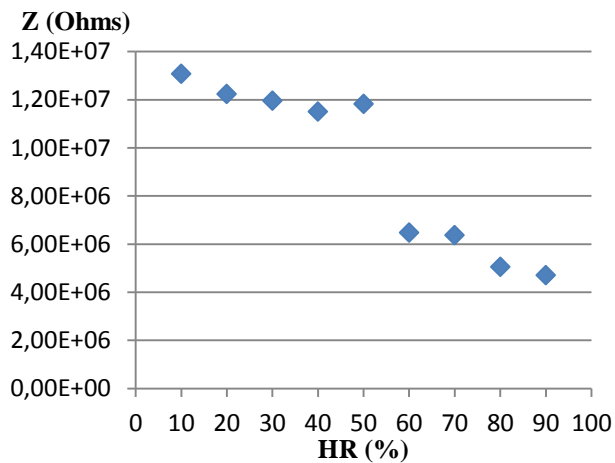


(a)



(b)

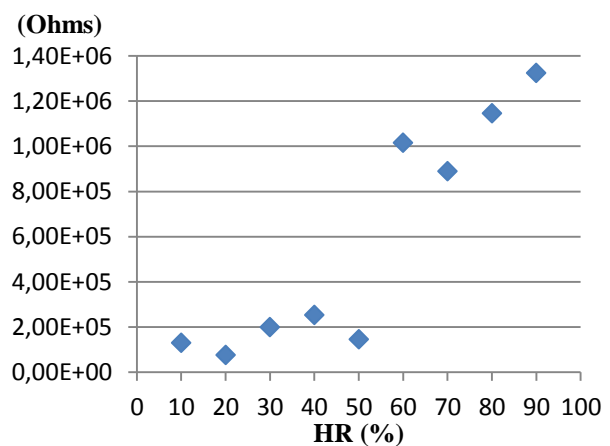
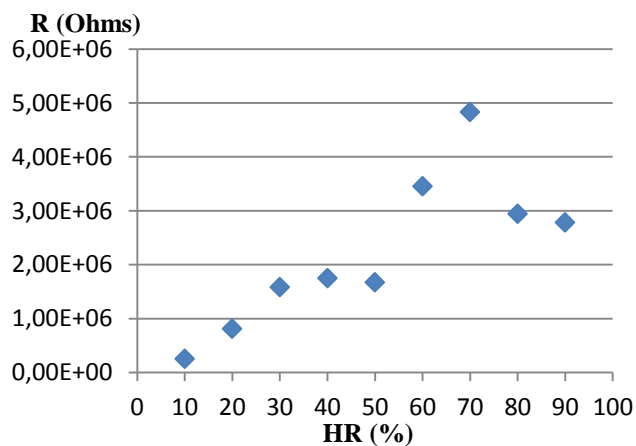
Figura 52: Resistência do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 40°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.



(a)

(b)

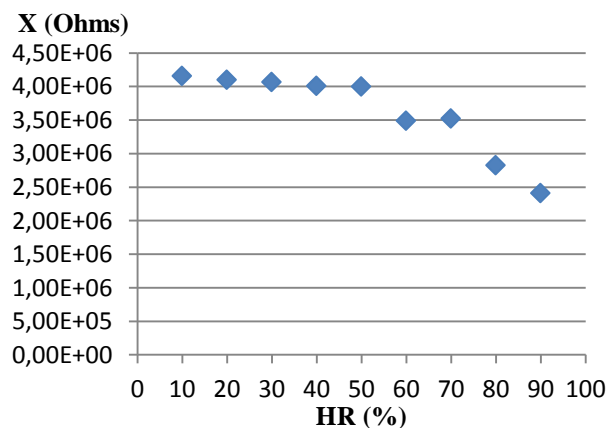
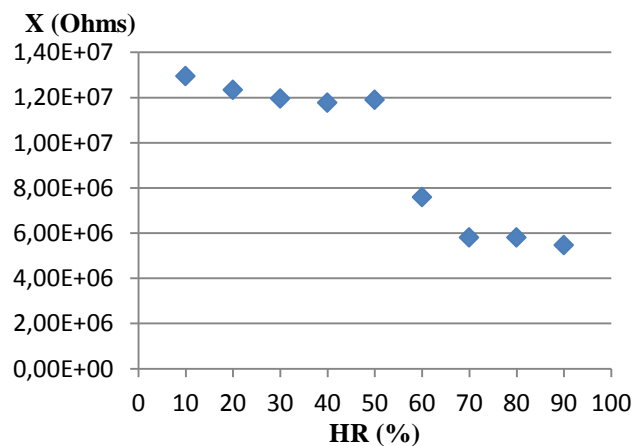
Figura 53: Módulo da impedância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 40°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.



(a)

(b)

Figura 54: Resistência do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 50°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.



(a)

(b)

Figura 55: Reactância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 50°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

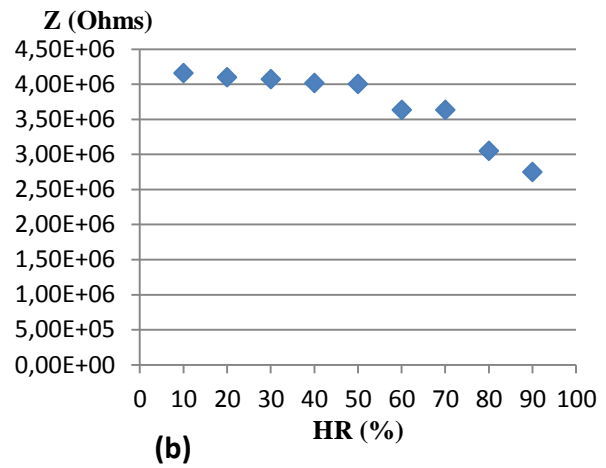
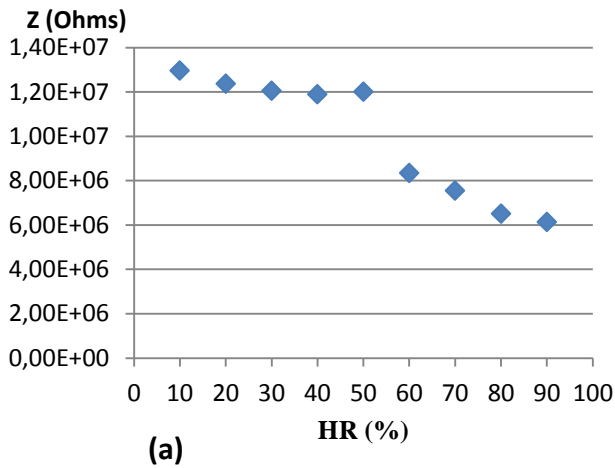


Figura 56: Módulo da impedância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 50°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

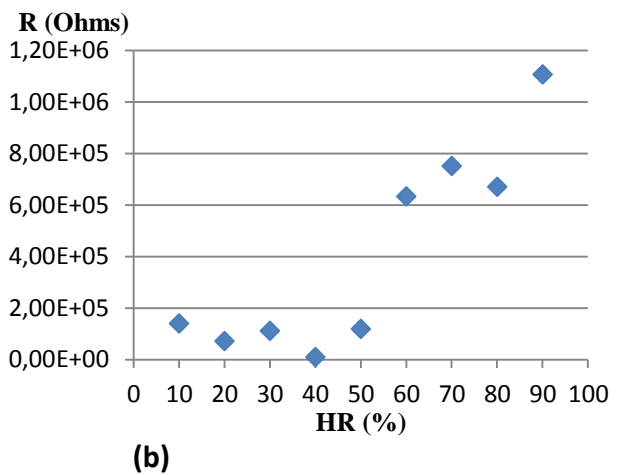
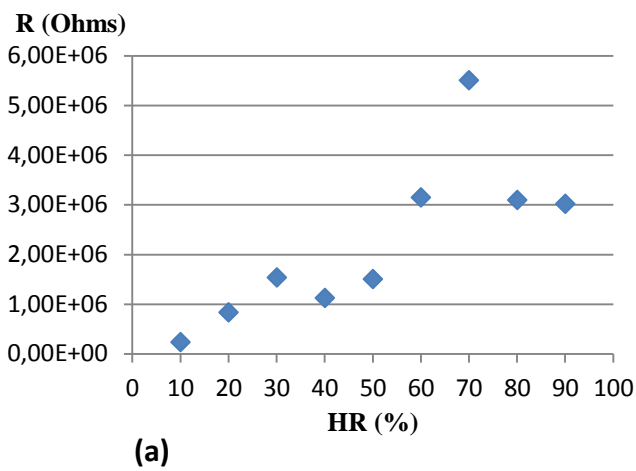


Figura 57: Resistência do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 60°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

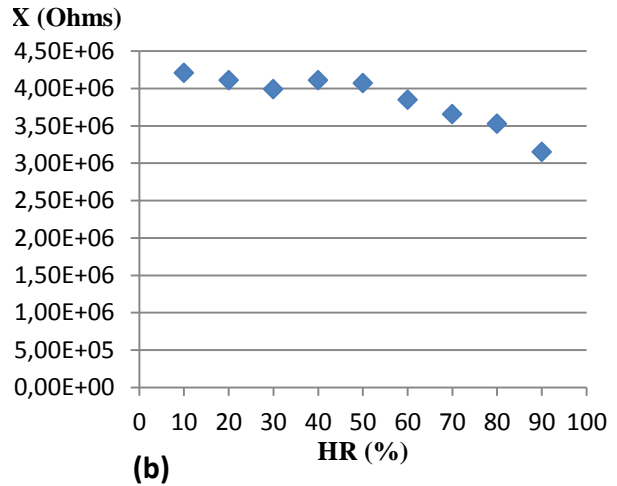
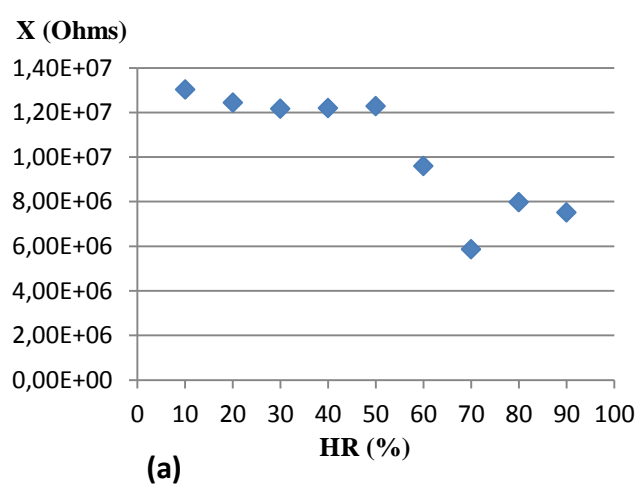


Figura 58: Reactância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 60°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

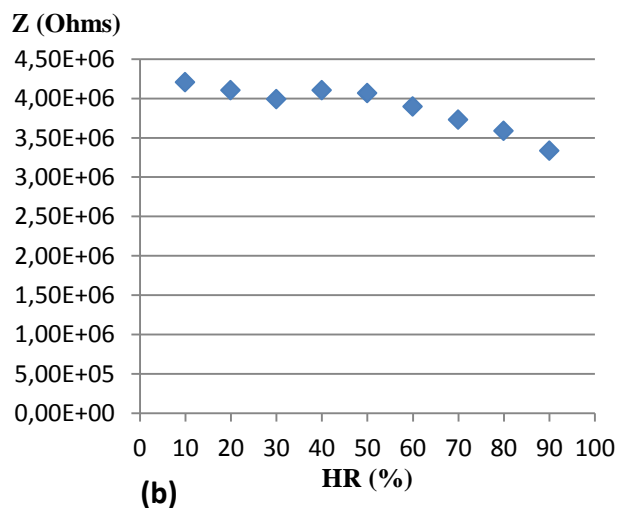
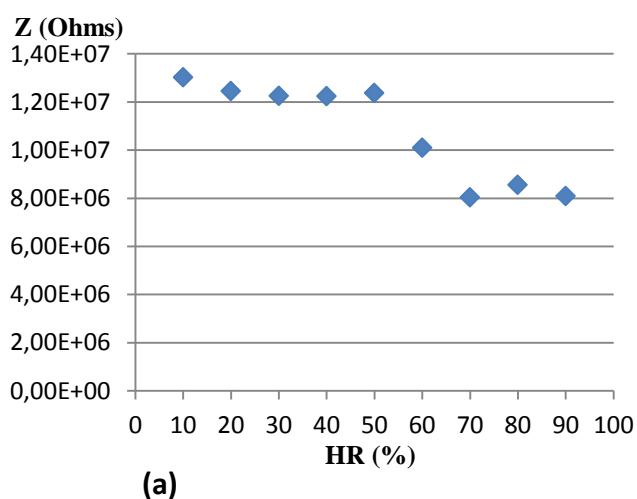


Figura 59: Módulo da impedância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de umidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 60°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz

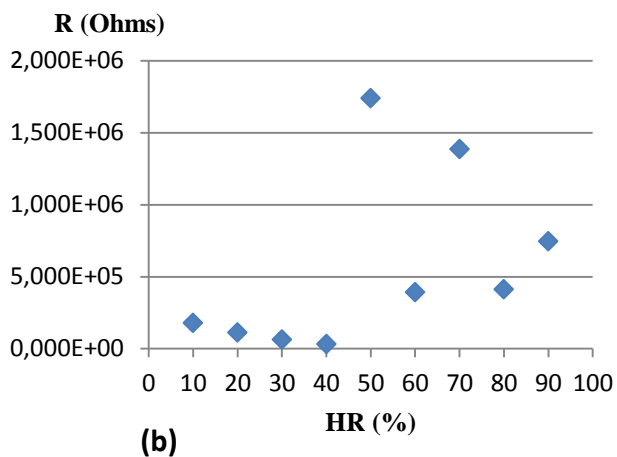
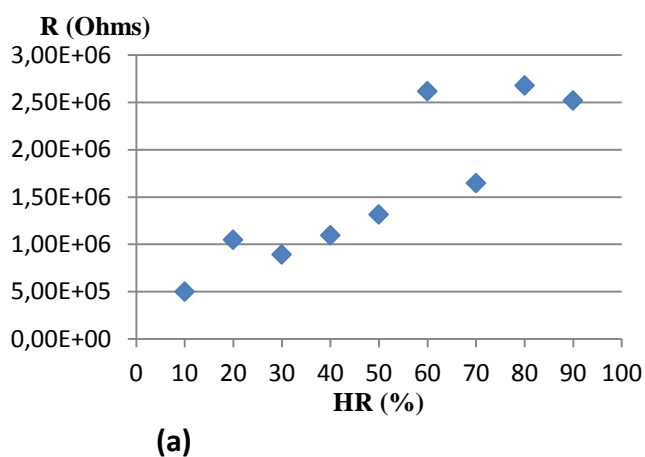


Figura 60: Resistência do sensor A1 quando sujeito a uma variação de umidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 70°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

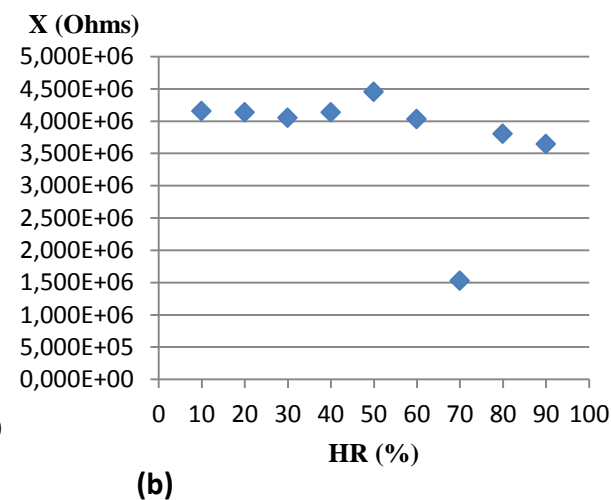
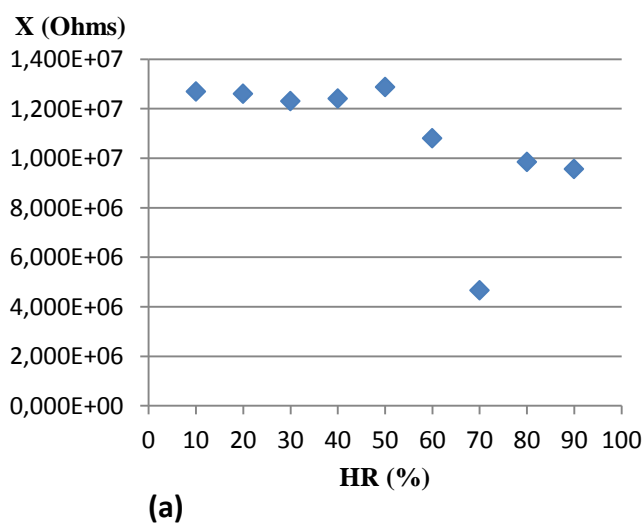
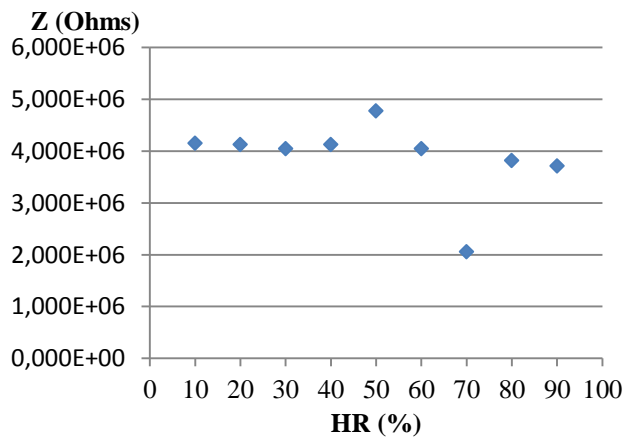
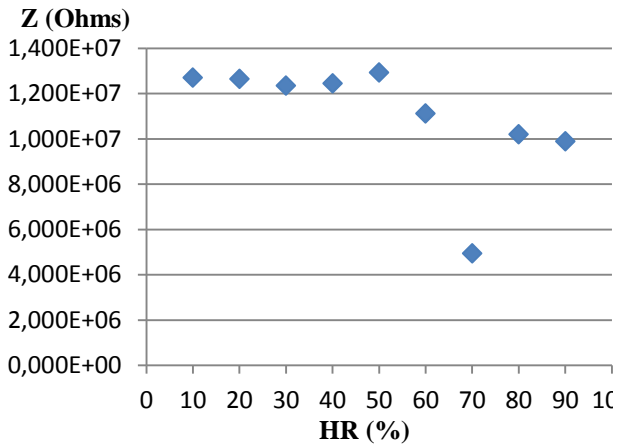


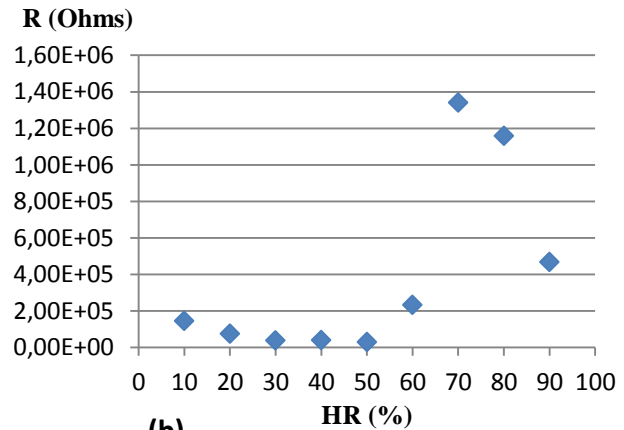
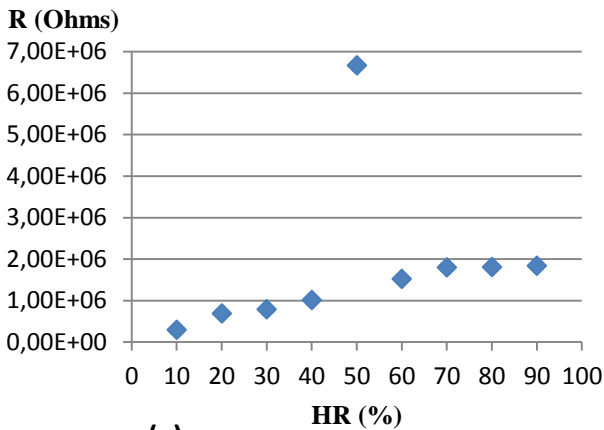
Figura 61: Reactância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de umidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 70°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.



(a)

(b)

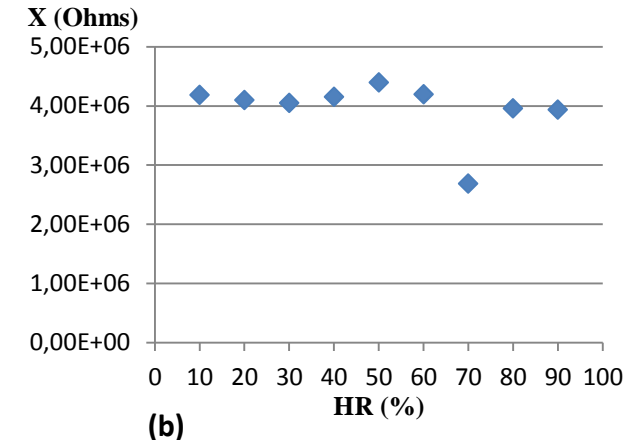
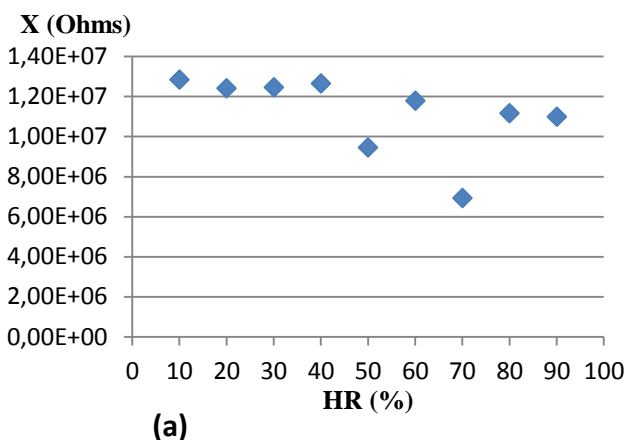
Figura 62: O módulo de impedância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 70°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.



(a)

(b)

Figura 63: A resistência do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 80°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.



(a)

(b)

Figura 64: A reactância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 80°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

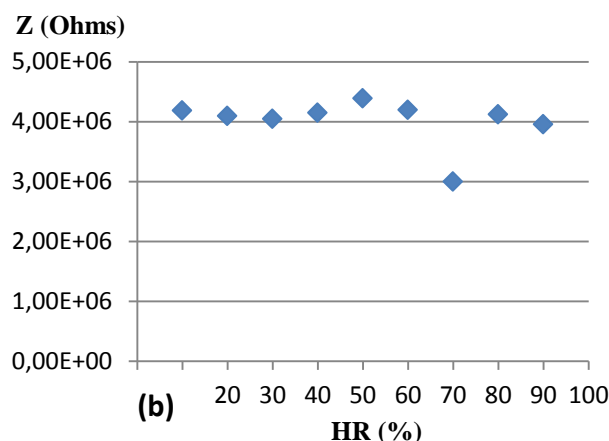
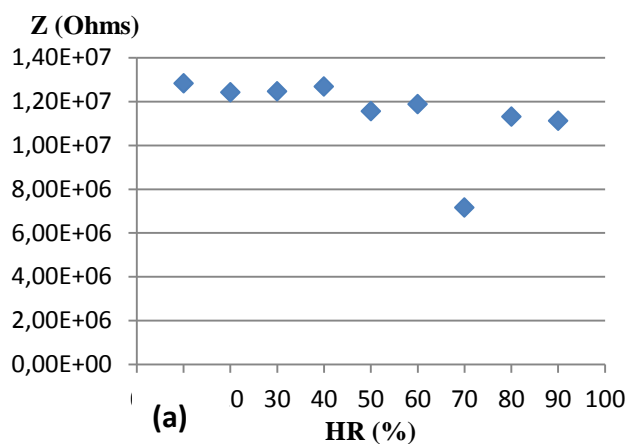


Figura 65: O módulo de impedância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 80°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

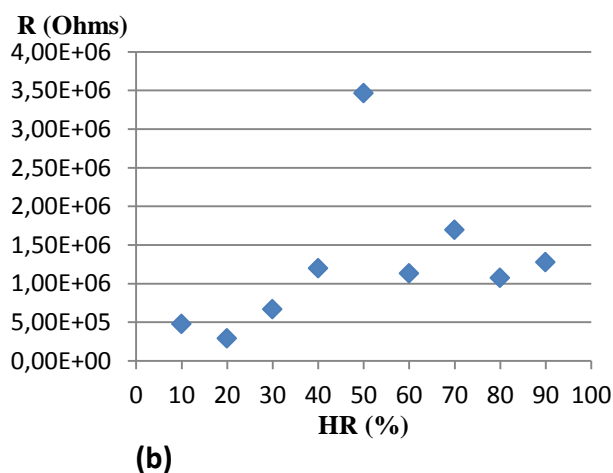
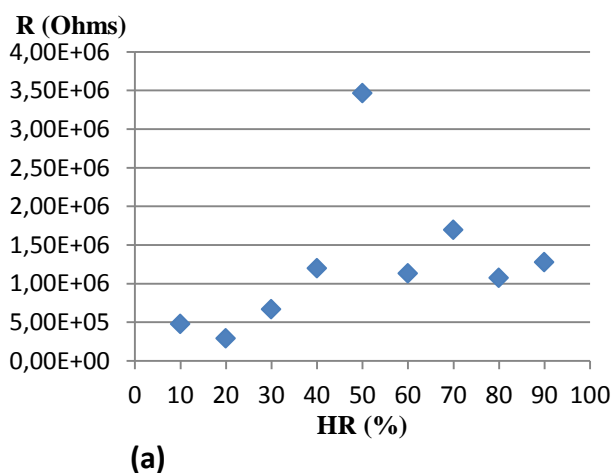


Figura 66: A resistência do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 90°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

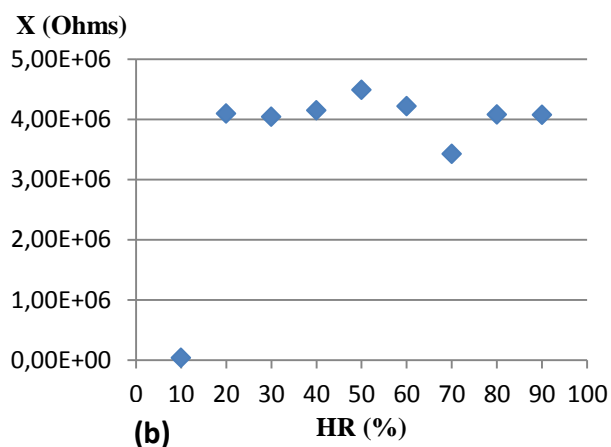
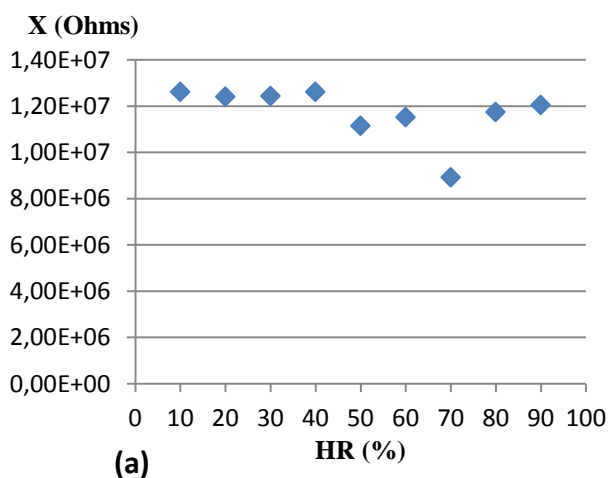


Figura 67: A reactância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 90°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

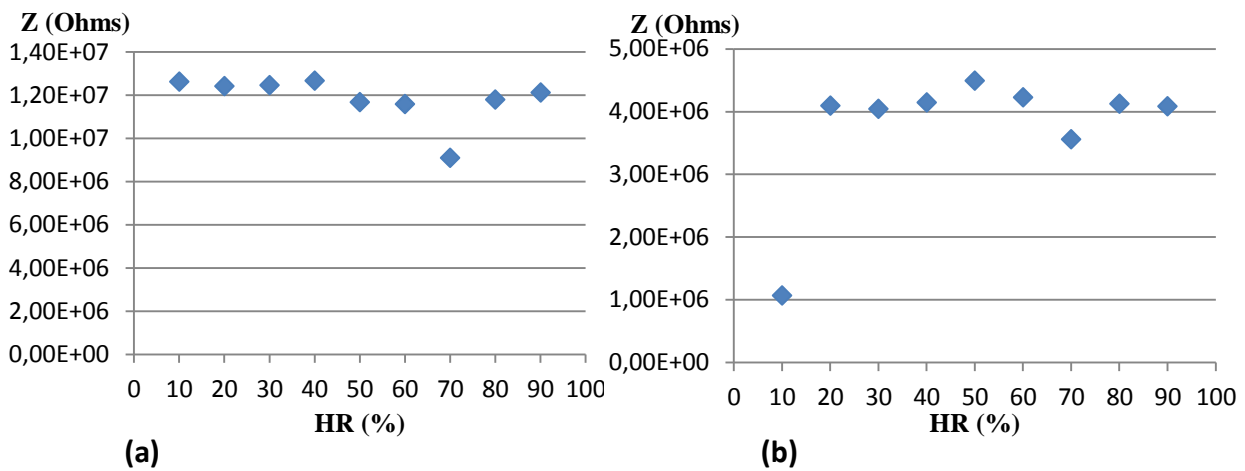


Figura 68: O módulo de impedância do sensor A1 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 90°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

Sensibilidade do Sensor A2 à resistência, reactância e módulo de impedância para uma determinada frequência e temperatura quando sujeito a diferentes humidades

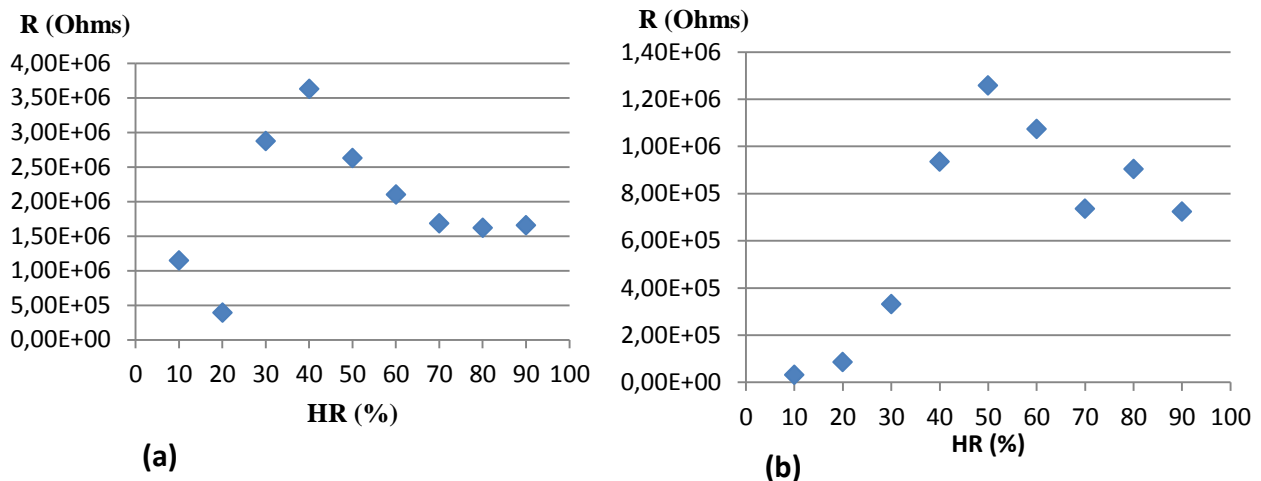
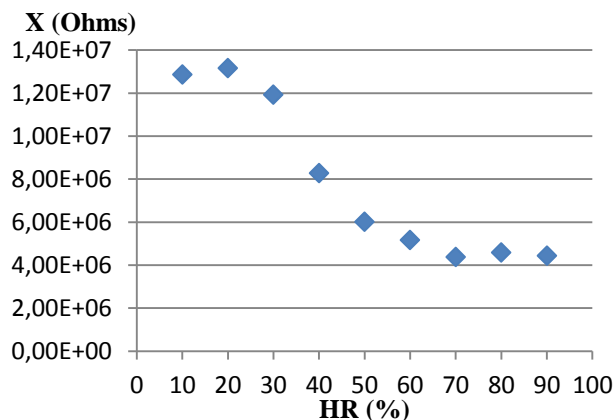
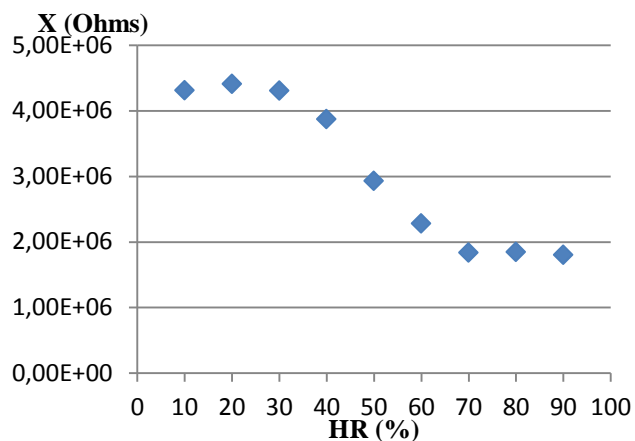


Figura 69: Resistência do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90%, para uma temperatura de 30°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz

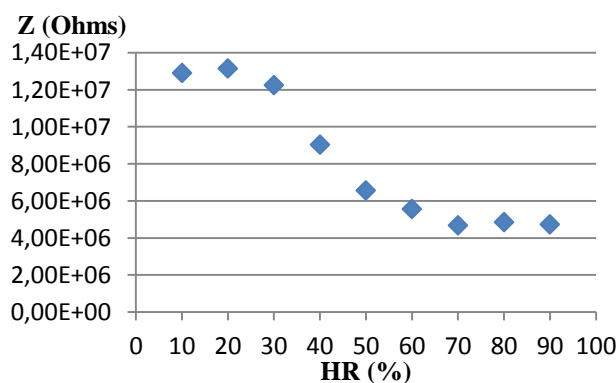


(a)

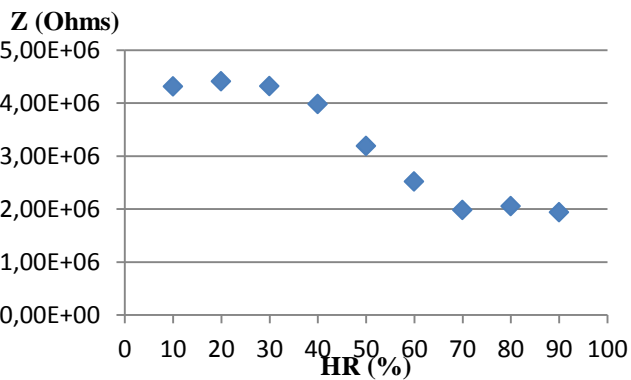


(b)

Figura 70: Reactância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90%, para uma temperatura de 30°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

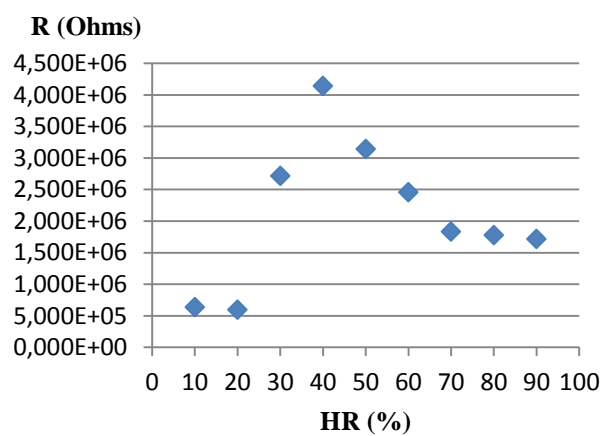


(a)

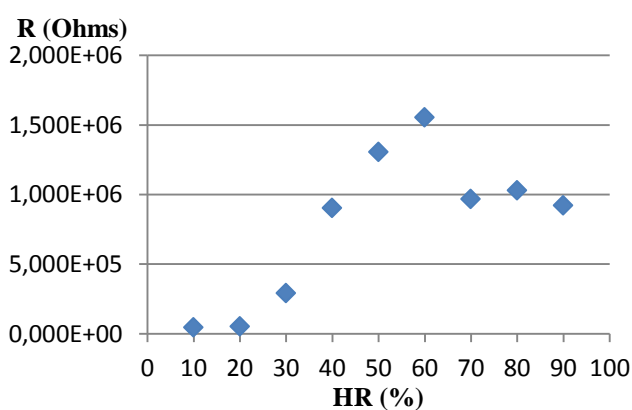


(b)

Figura 71 : Módulo da impedância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90%, para uma temperatura de 30°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

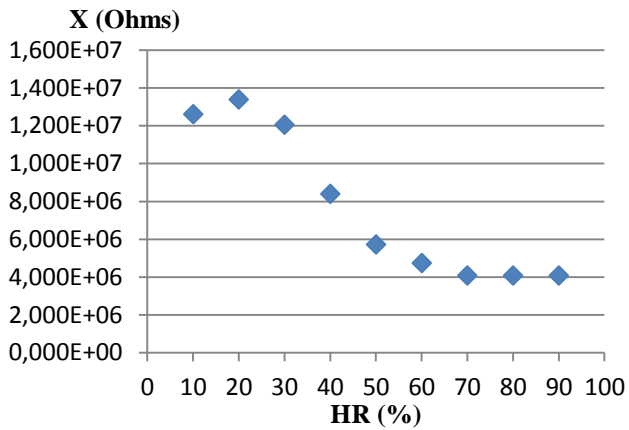


(a)

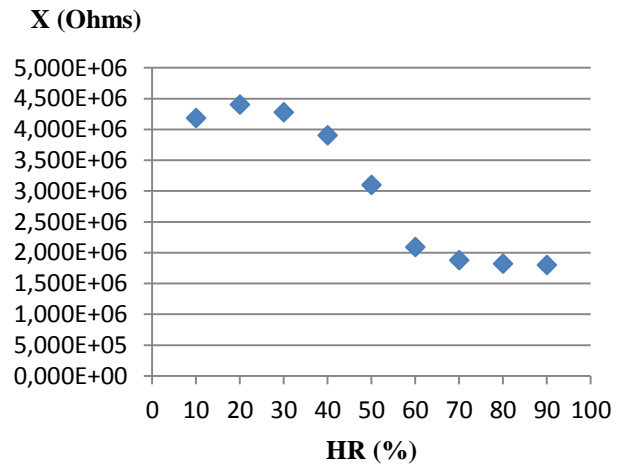


(b)

Figura 72: Resistência do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 40°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

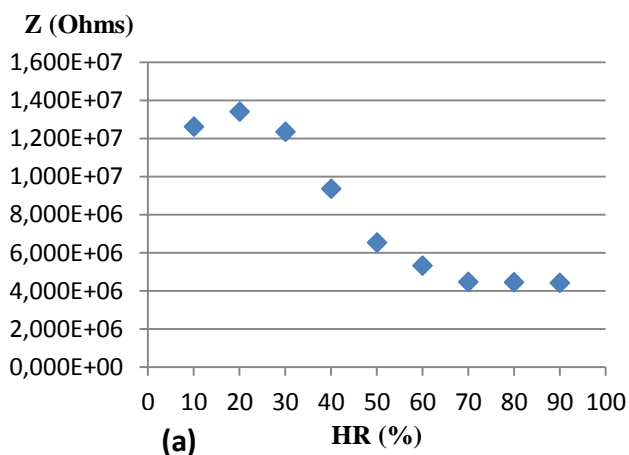


(a)

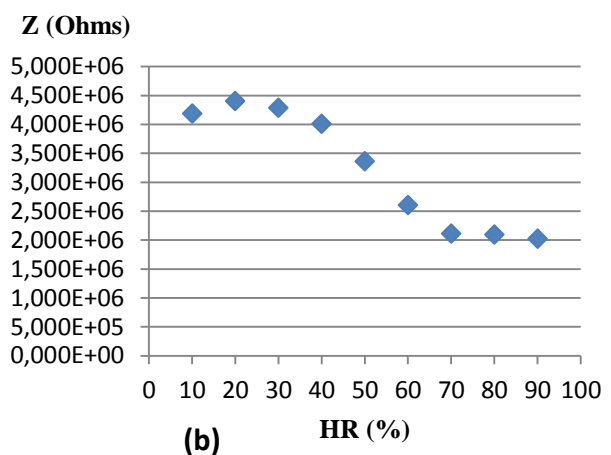


(b)

Figura 73: Reactância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 40°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

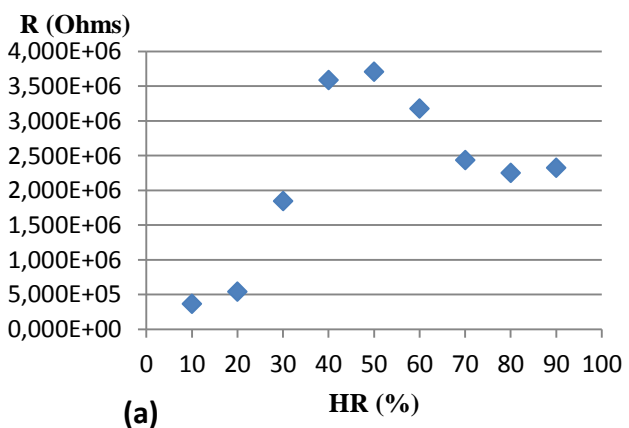


(a)

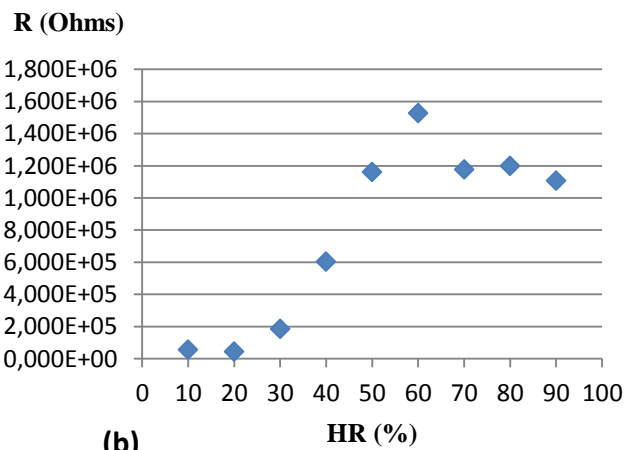


(b)

Figura 74: Módulo da impedância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 40°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.



(a)



(b)

Figura 75: Resistência do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 50°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

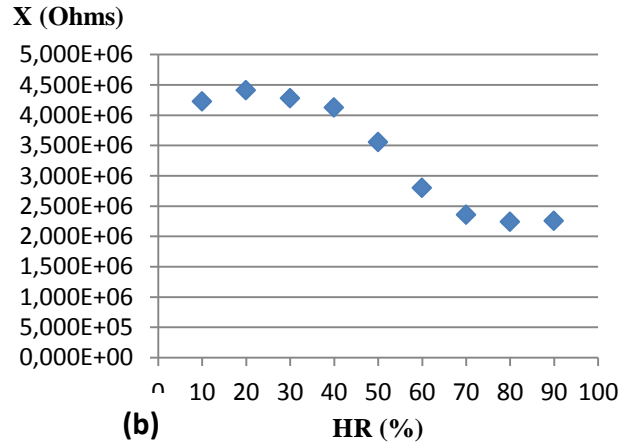
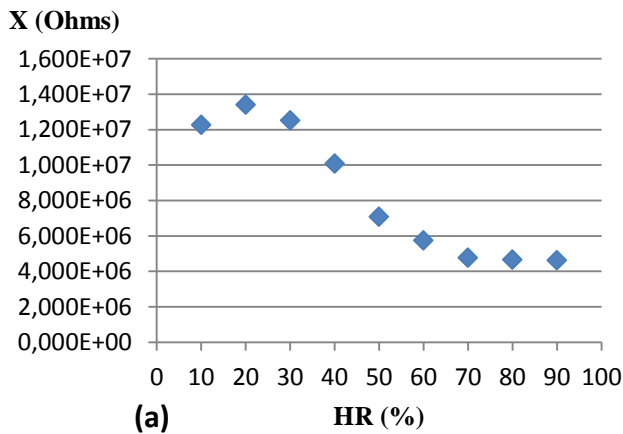


Figura 76: Reactância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 50°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

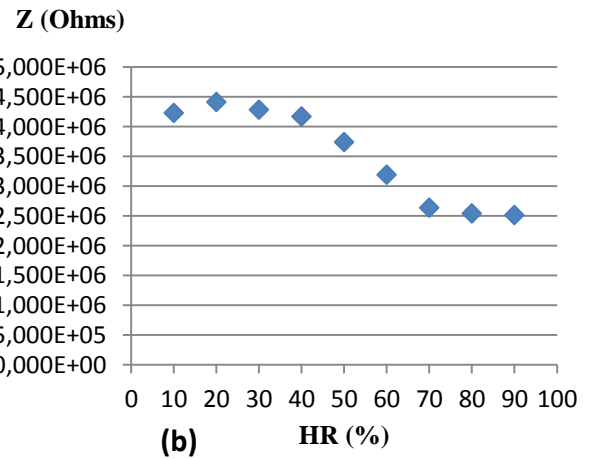
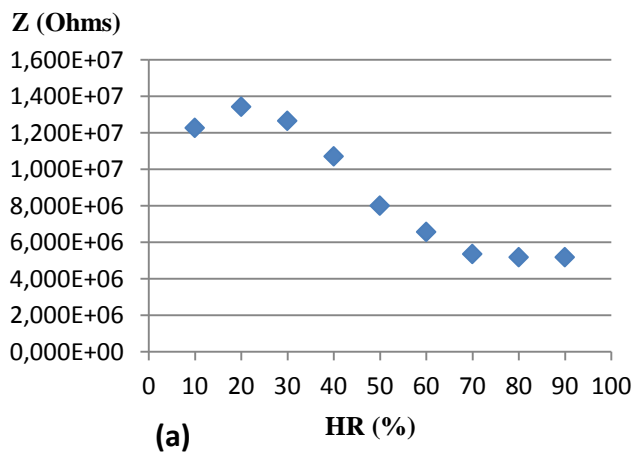


Figura 77: Módulo da impedância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 50°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

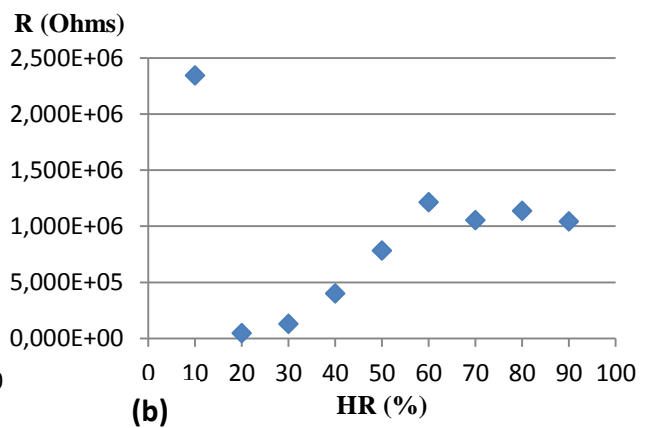
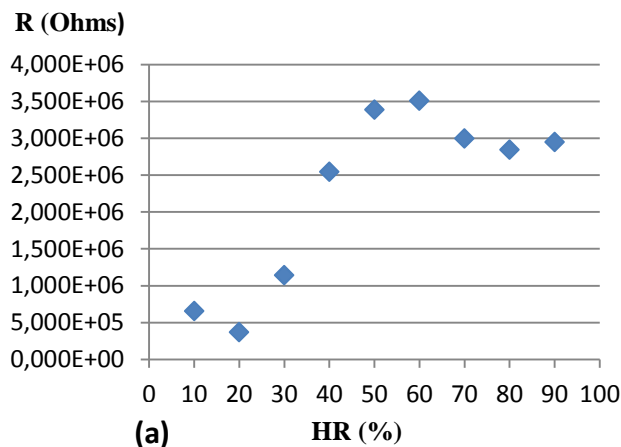


Figura 78: Resistência do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 60°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

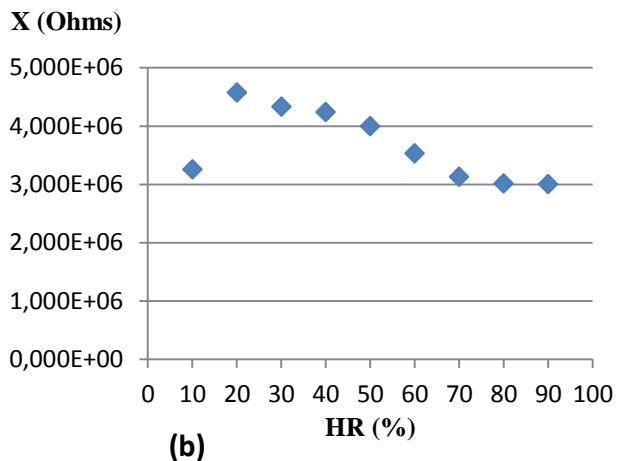
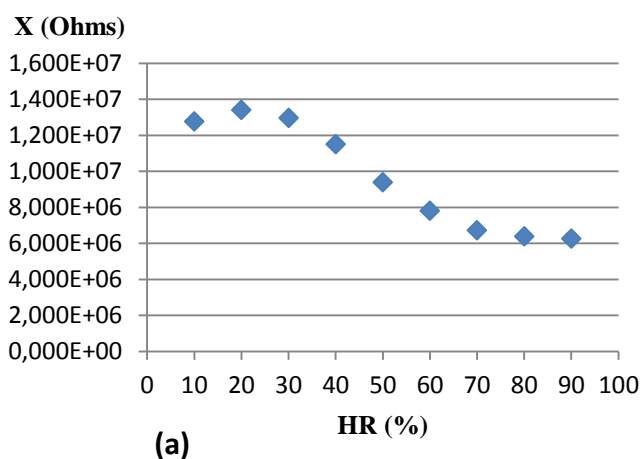


Figura 79: Reactância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 60°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

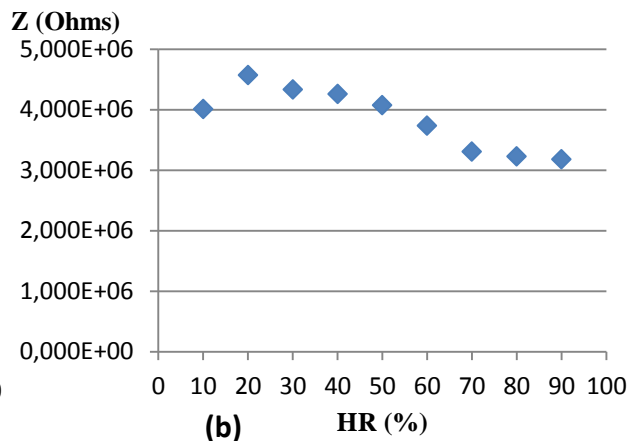
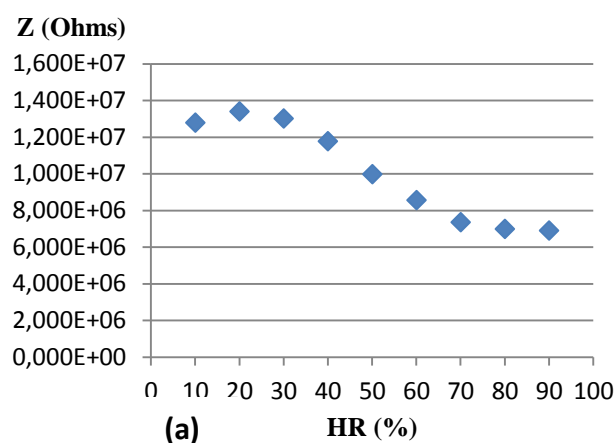


Figura 80: Módulo da impedância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 60°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz

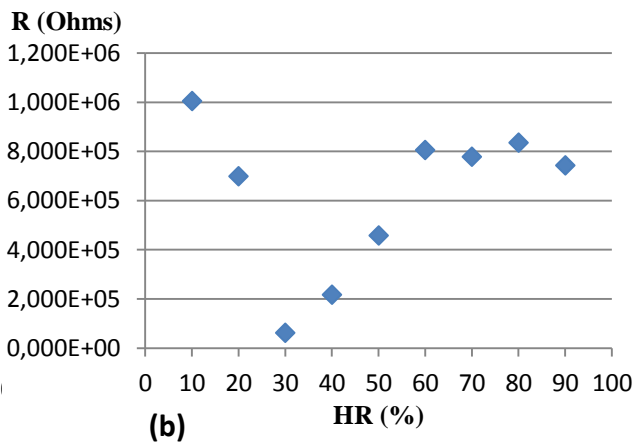
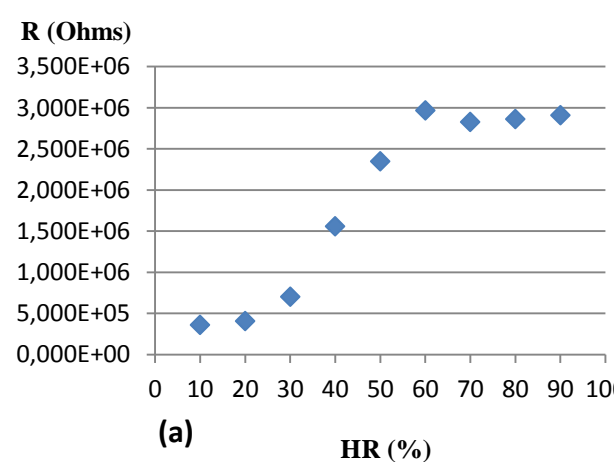


Figura 81: Resistência do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 70°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz

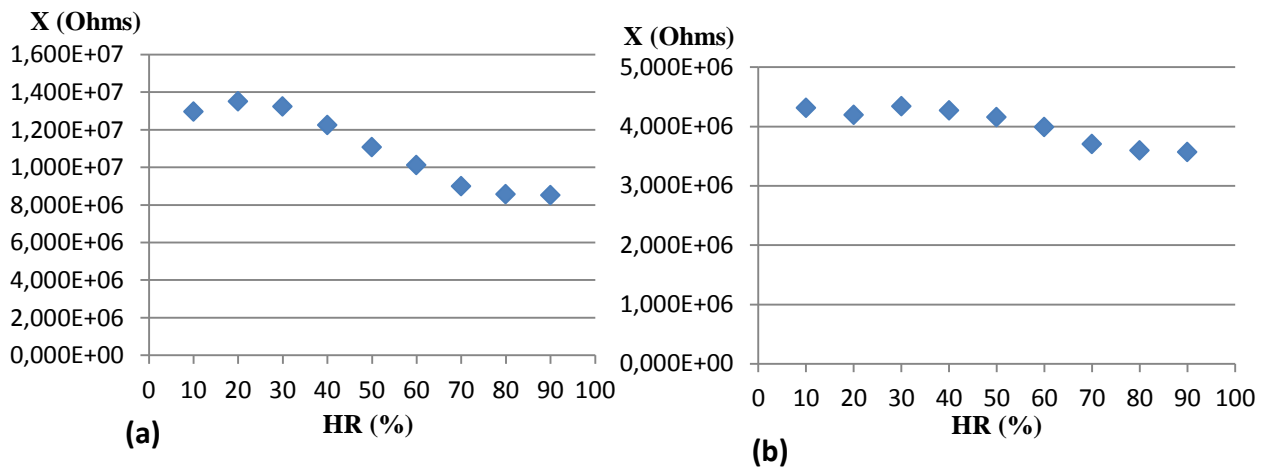


Figura 82: Reactância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 70°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

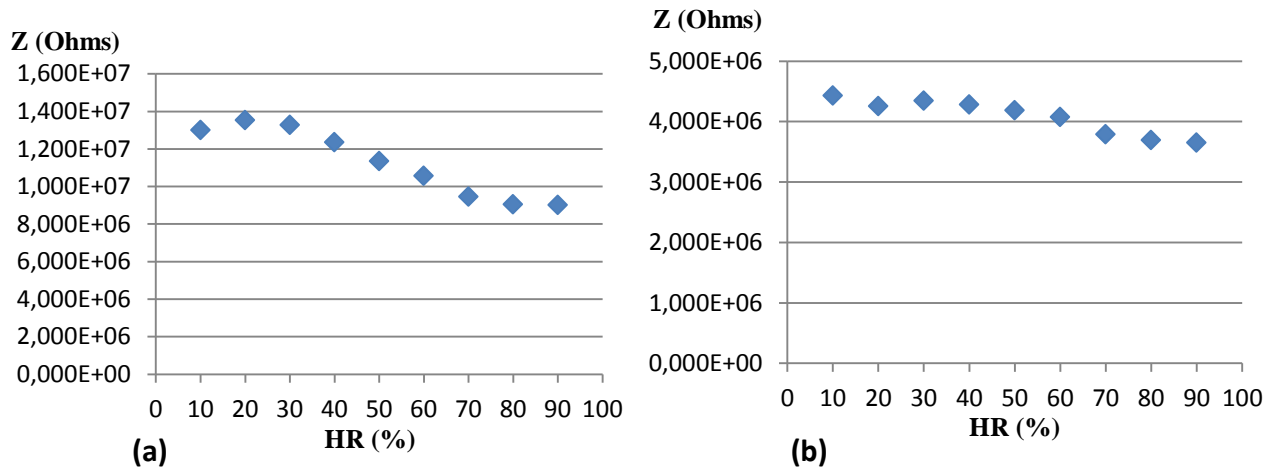


Figura 83: O módulo de impedância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 70°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

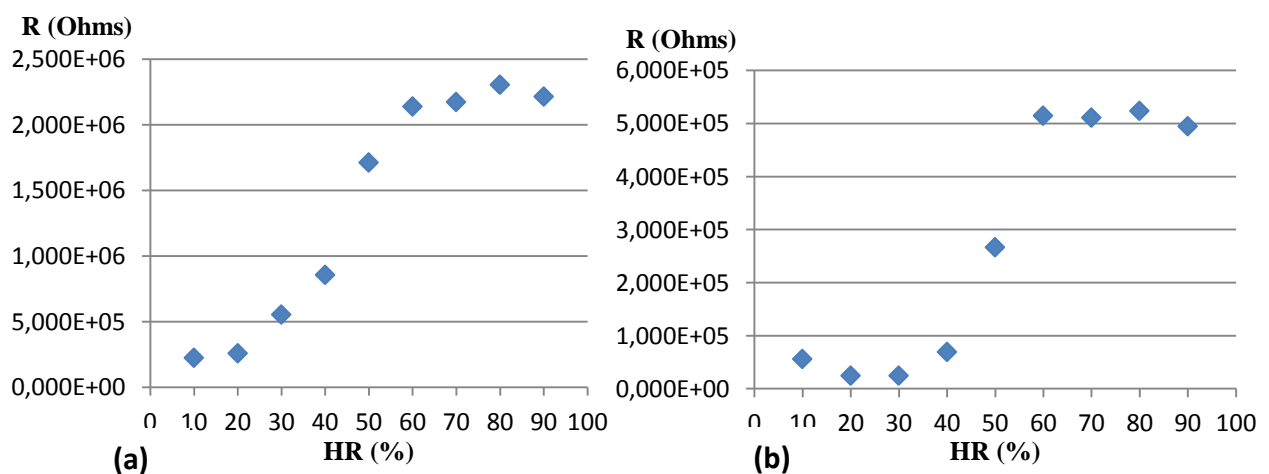


Figura 84: A resistência do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 80°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

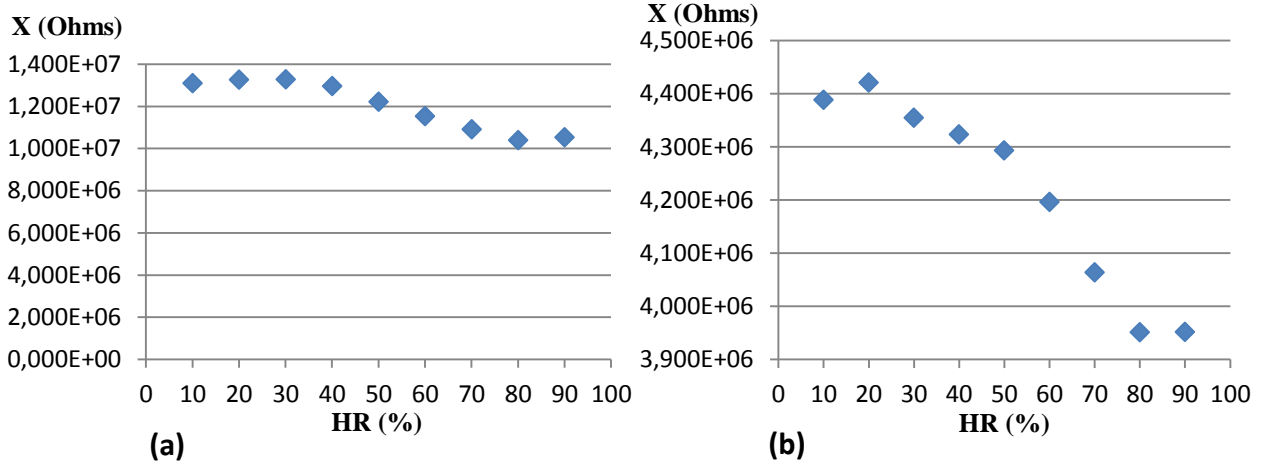


Figura 85: A reactância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 80°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

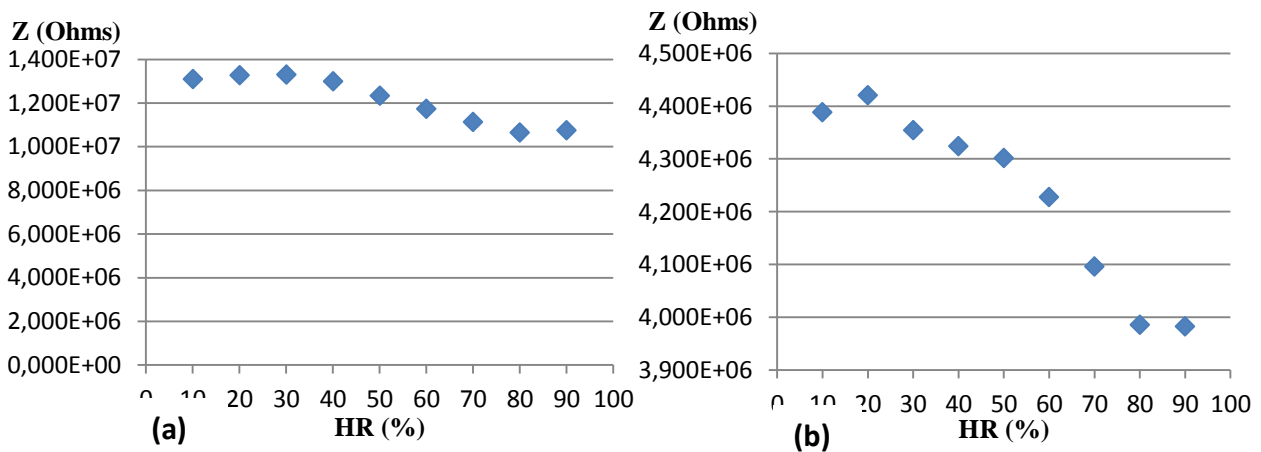


Figura 86: O módulo de impedância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90% para uma temperatura de 80°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

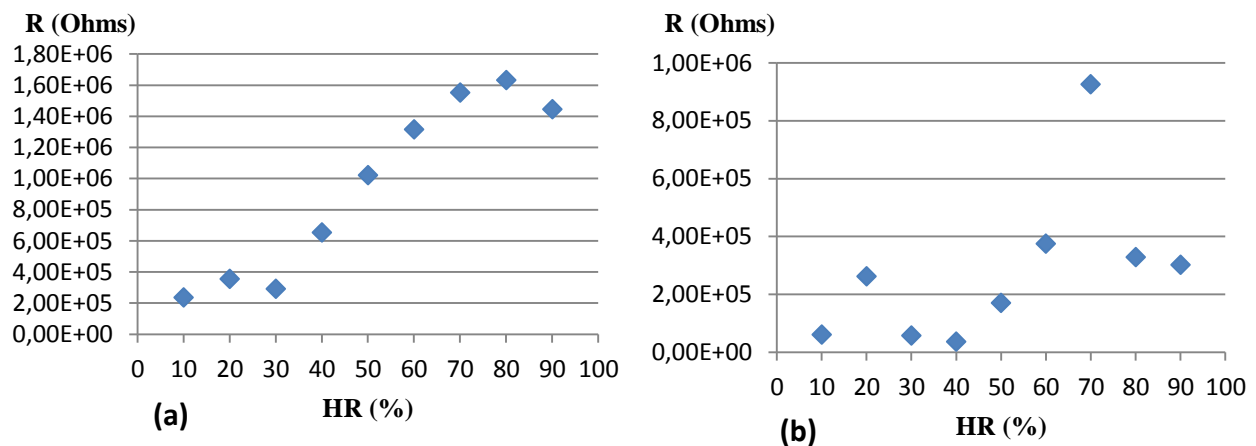


Figura 87: A resistência do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90%, para uma temperatura de 90°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

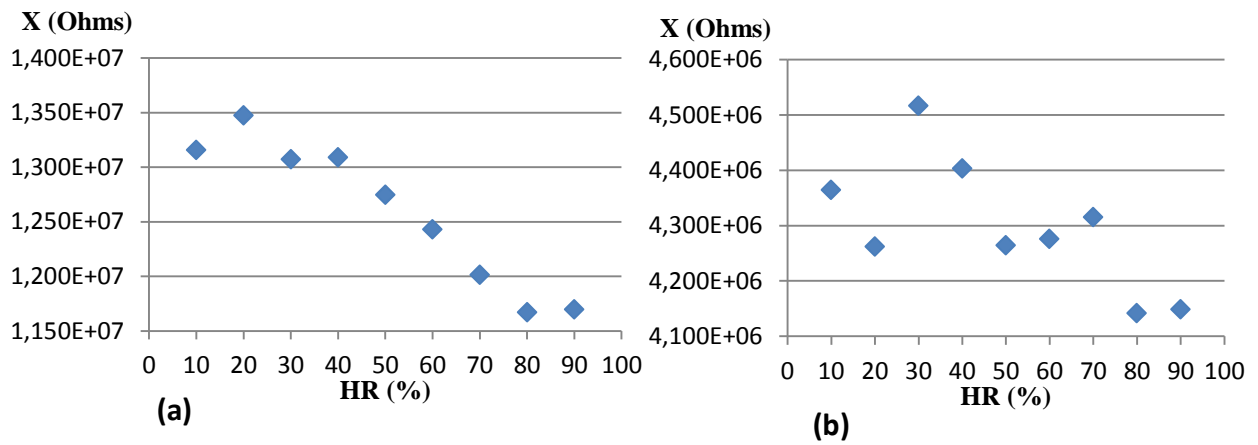


Figura 88: A reactância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90%, para uma temperatura de 90°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

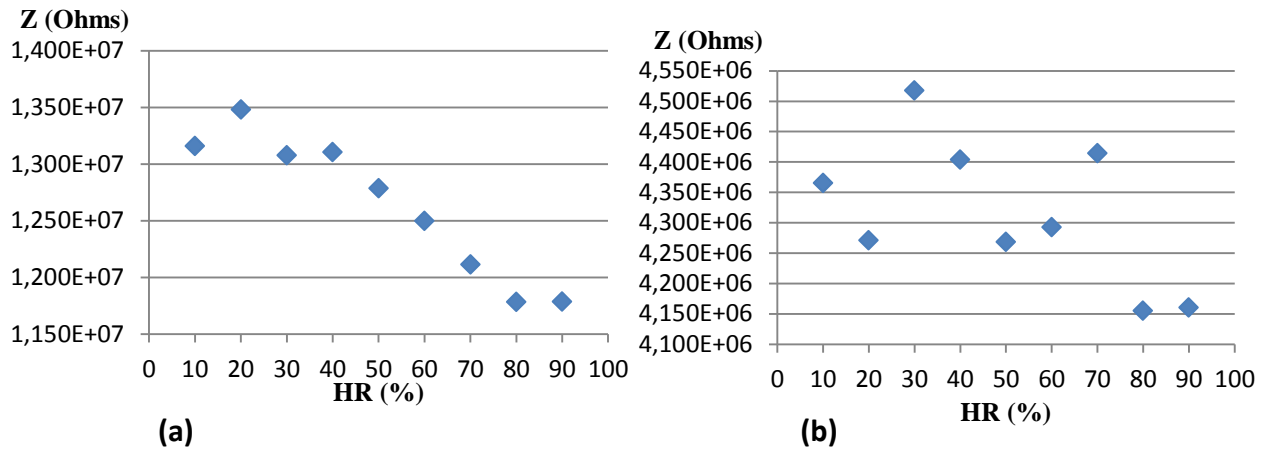


Figura 89: O módulo da impedância do sensor A2 quando sujeito a uma variação de humidade relativa a 10-90%, para uma temperatura de 90°C. (a) Frequência de 4051 Hz. (b) Frequência de 12117 Hz.

Anexo 2. Análise do Modelo Teórico

Análise do Modelo Teórico do Sensor A1

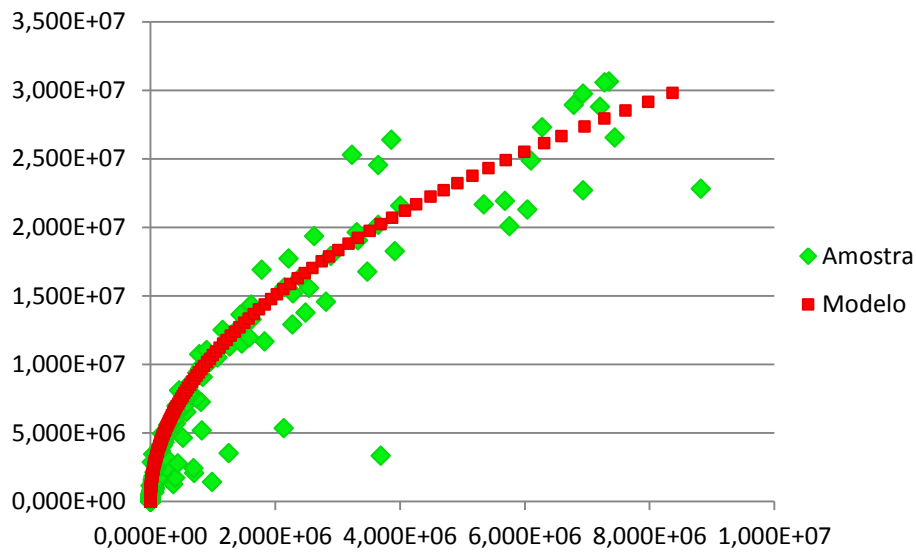


Figura 90: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 30% à temperatura de 50°C

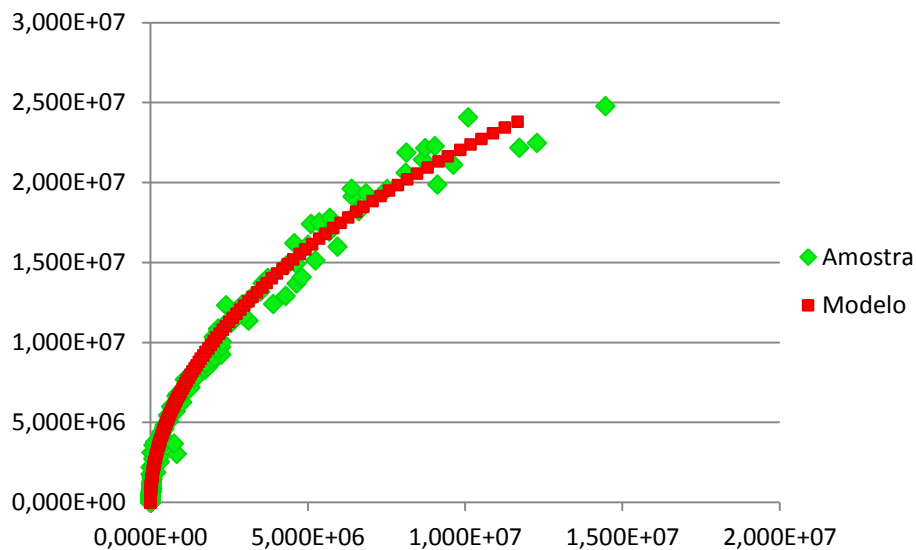


Figura 91: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 40% à temperatura de 40°C

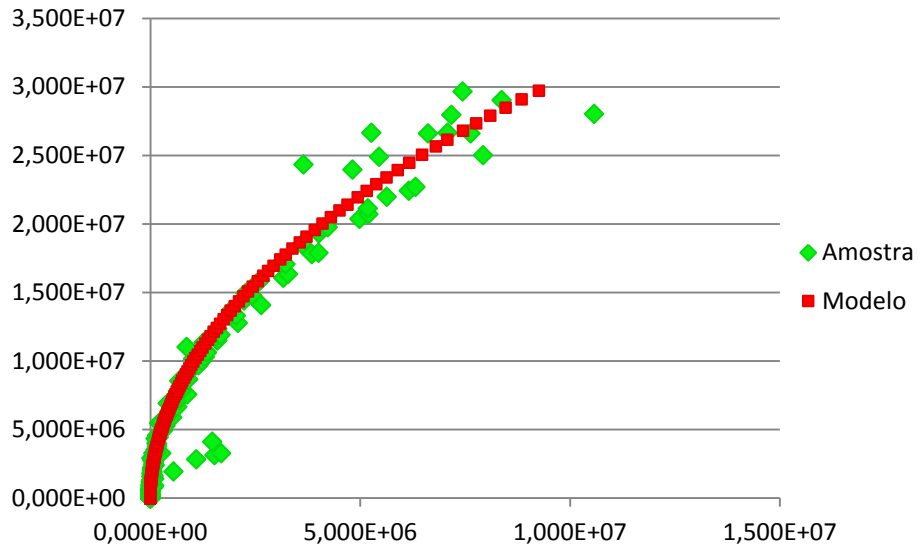


Figura 92: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 50% à temperatura de 50°C

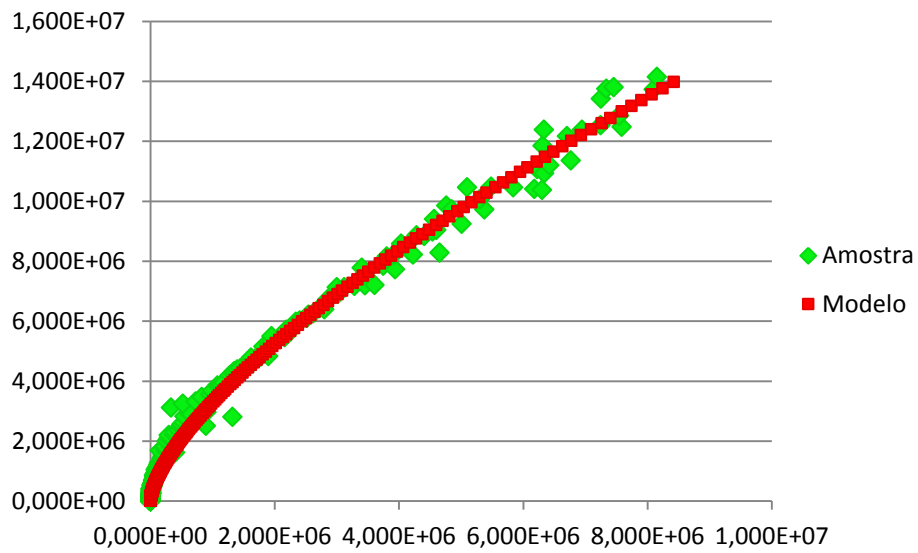


Figura 93: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 60% à temperatura de 50°C

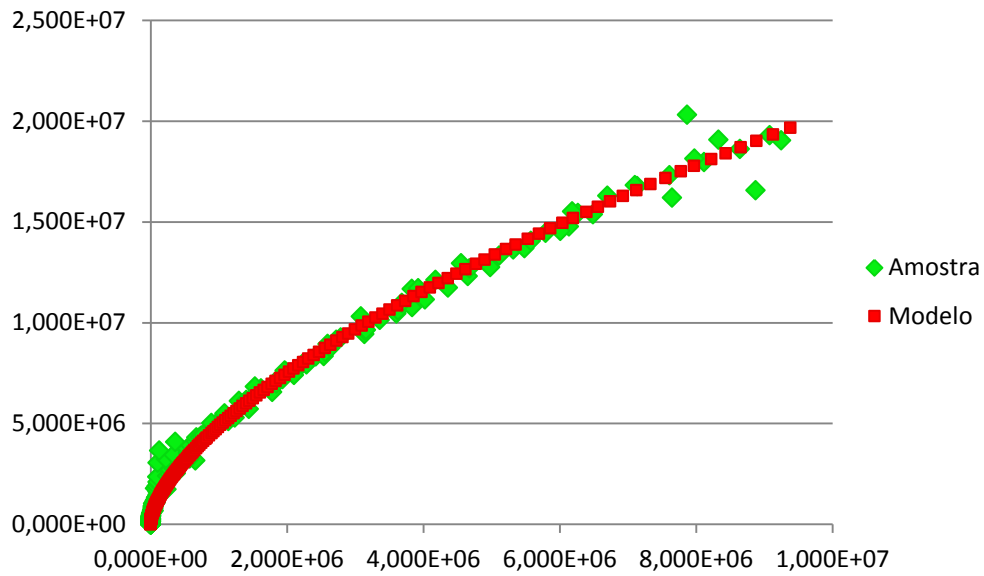


Figura 94: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 60% à temperatura de 60°C

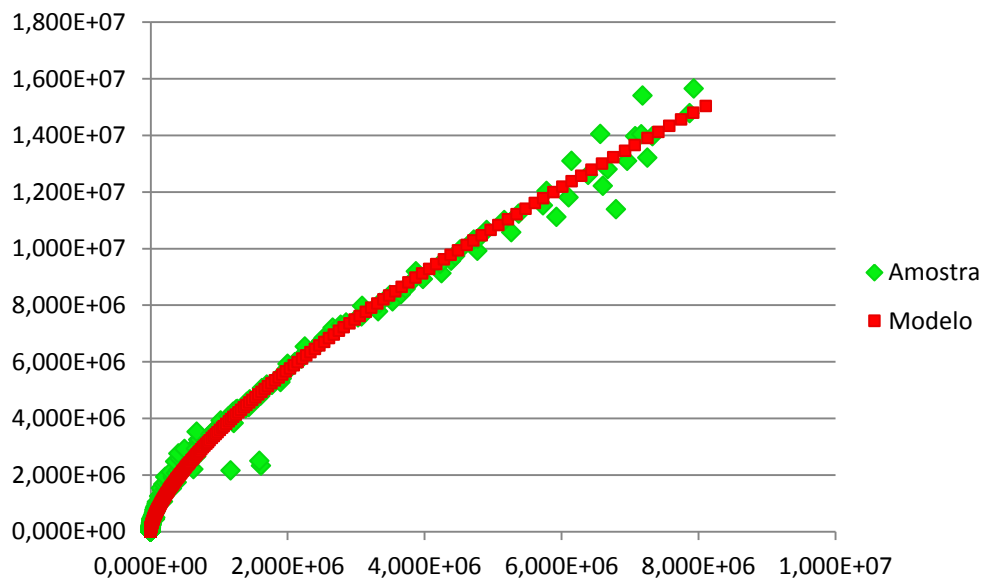


Figura 95: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 80% à temperatura de 60°C

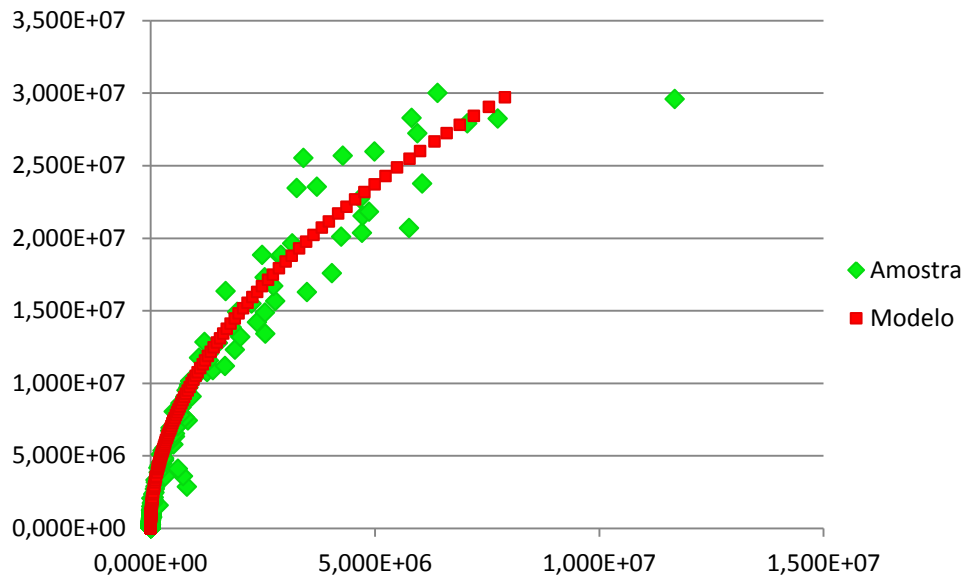


Figura 96: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 80% à temperatura de 90°C

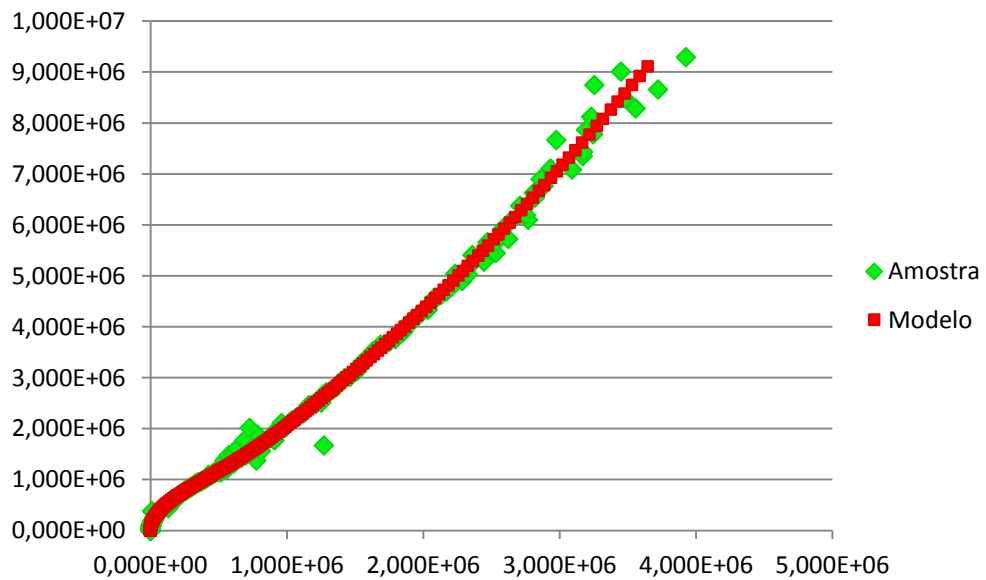


Figura 97: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 90% à temperatura de 40°C

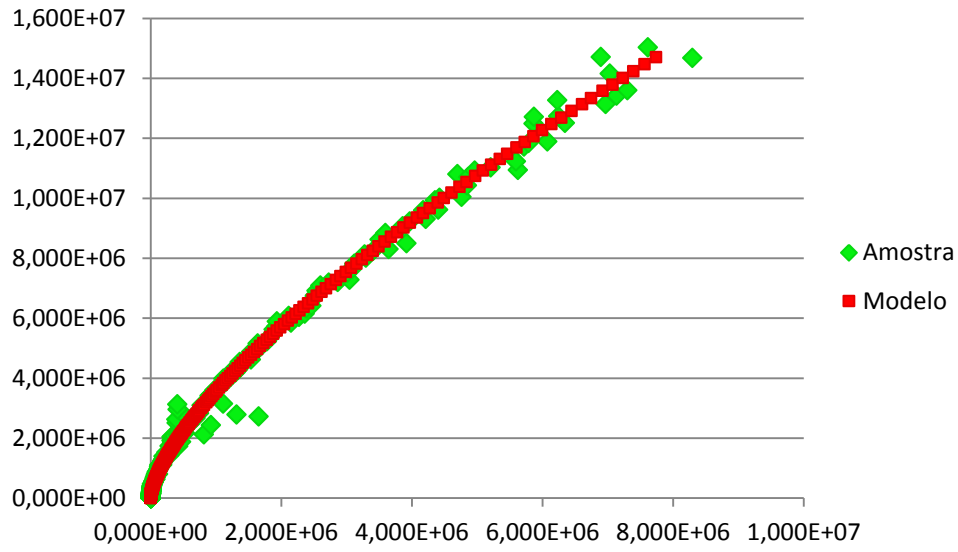


Figura 98: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A1 para HR 90% à temperatura de 60°C

Análise do Modelo Teórico do Sensor A2

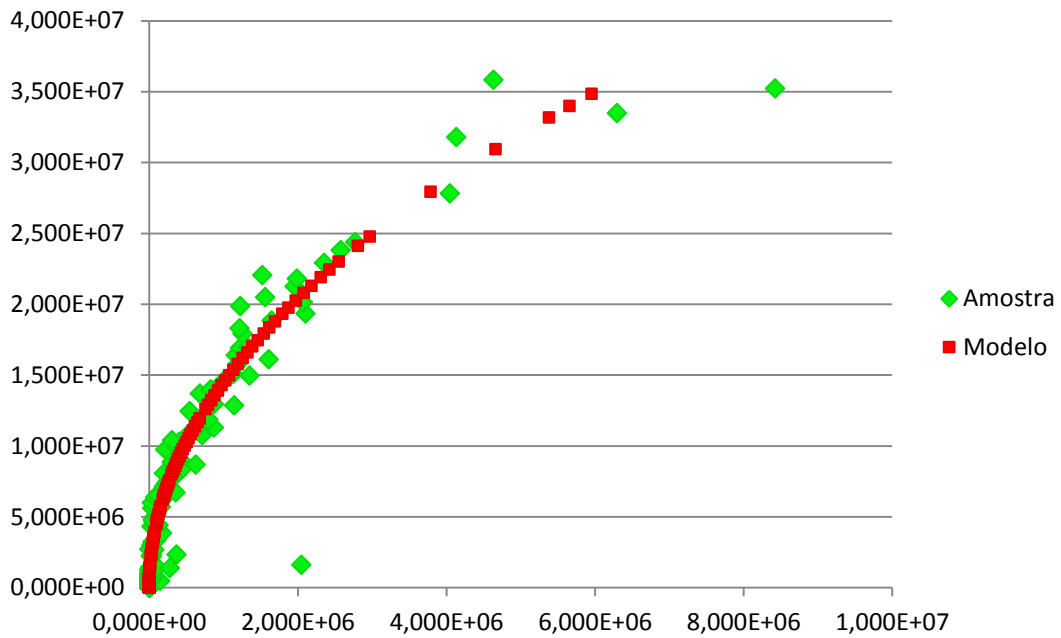


Figura 99: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 10% à temperatura de 30°C

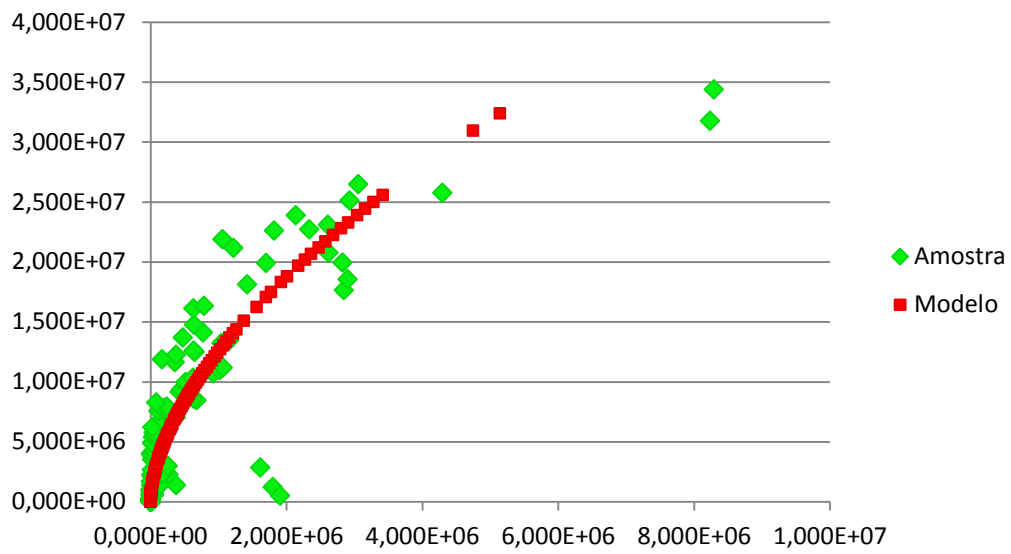


Figura 100: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 10% à temperatura de 40°C

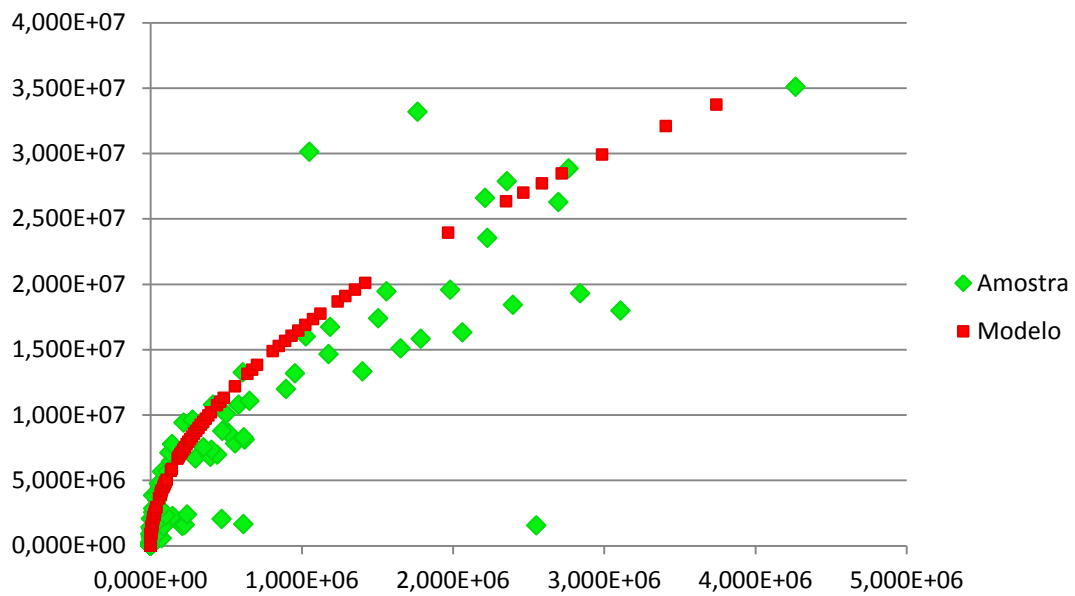


Figura 101: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 10% à temperatura de 50°C

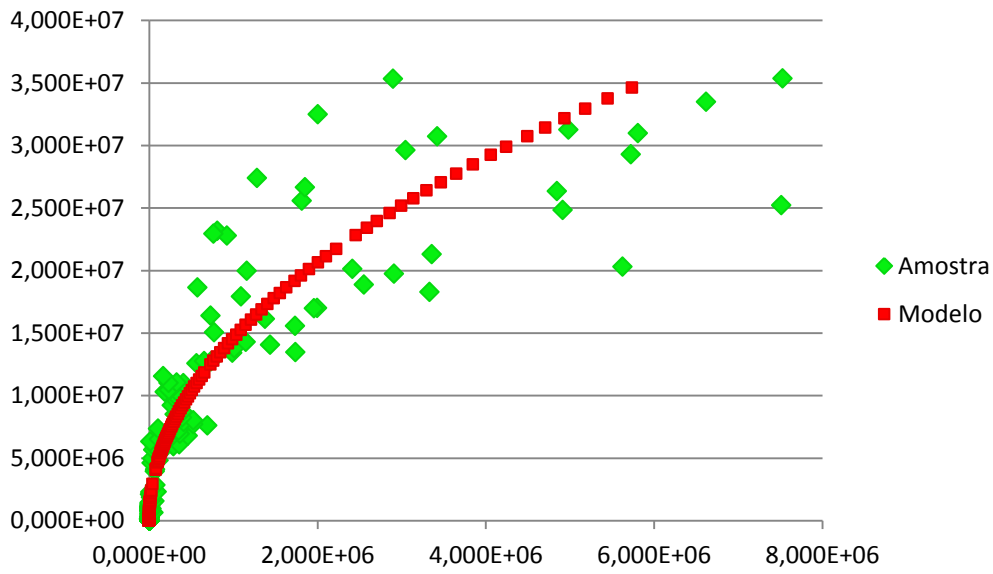


Figura 102: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 10% à temperatura de 60°C

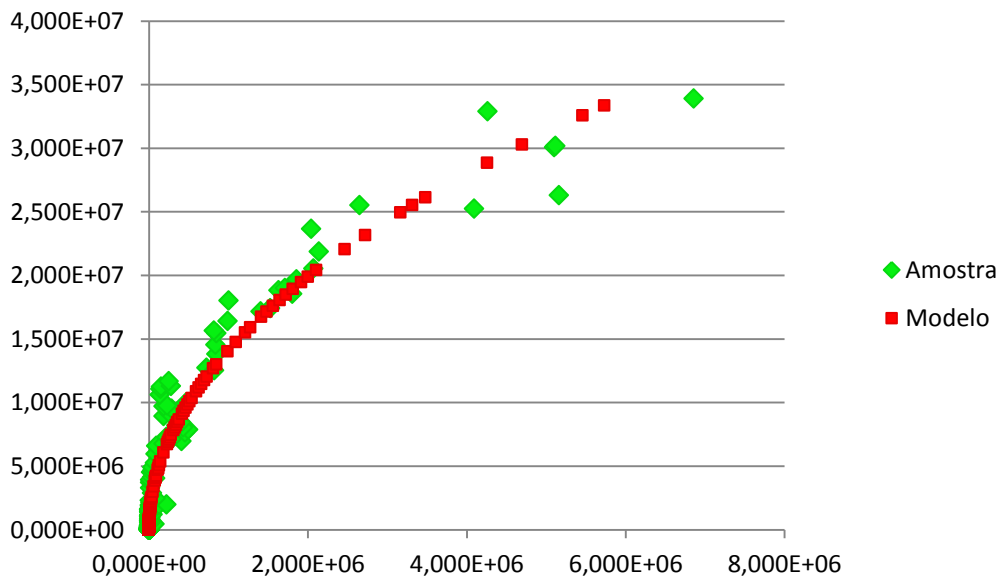


Figura 103: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 10% à temperatura de 70°C

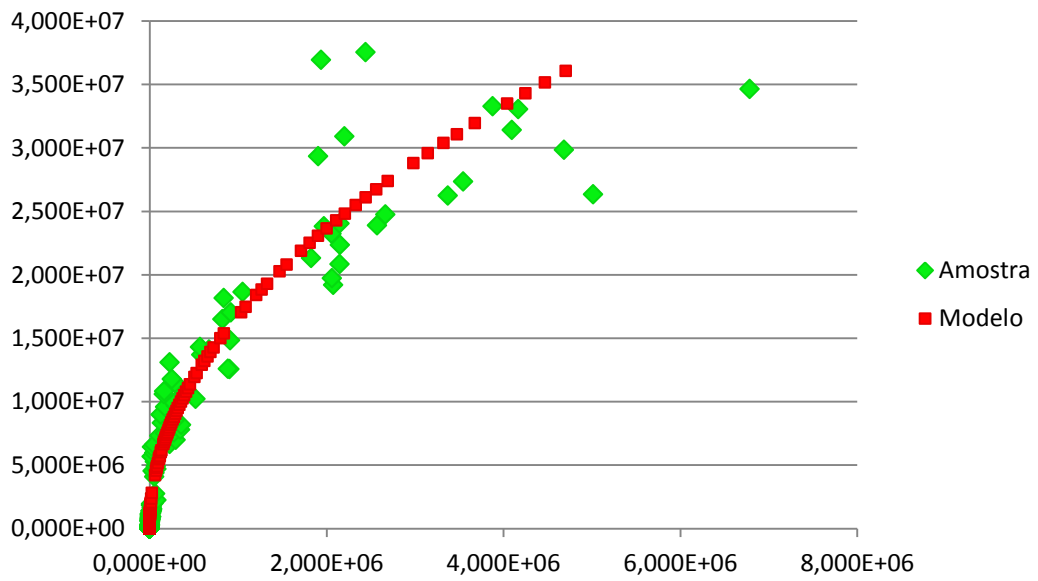


Figura 104: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 10% à temperatura de 80°C

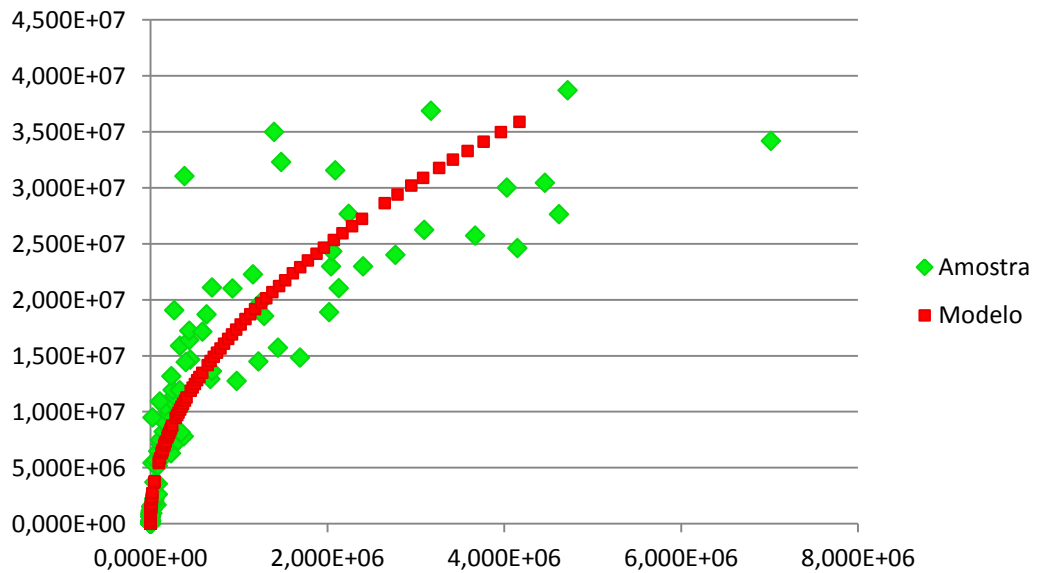


Figura 105: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 10% à temperatura de 90°C

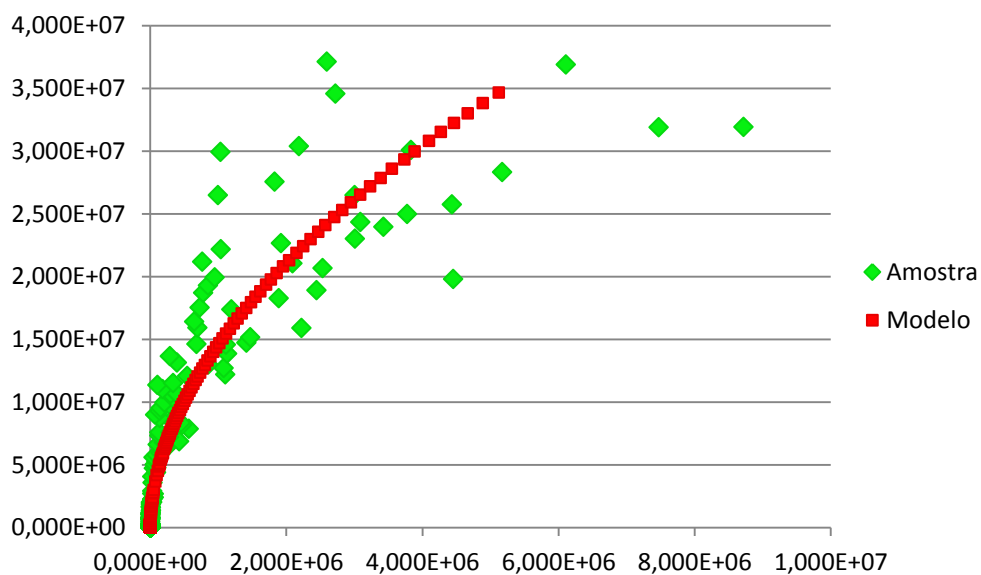


Figura 106: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 20% à temperatura de 30°C

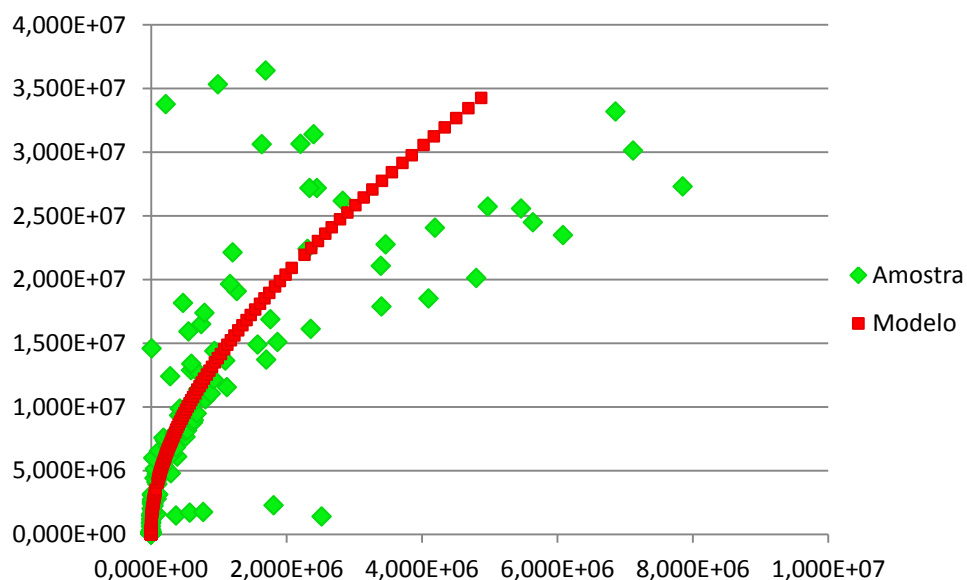


Figura 107: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 20% à temperatura de 40°C

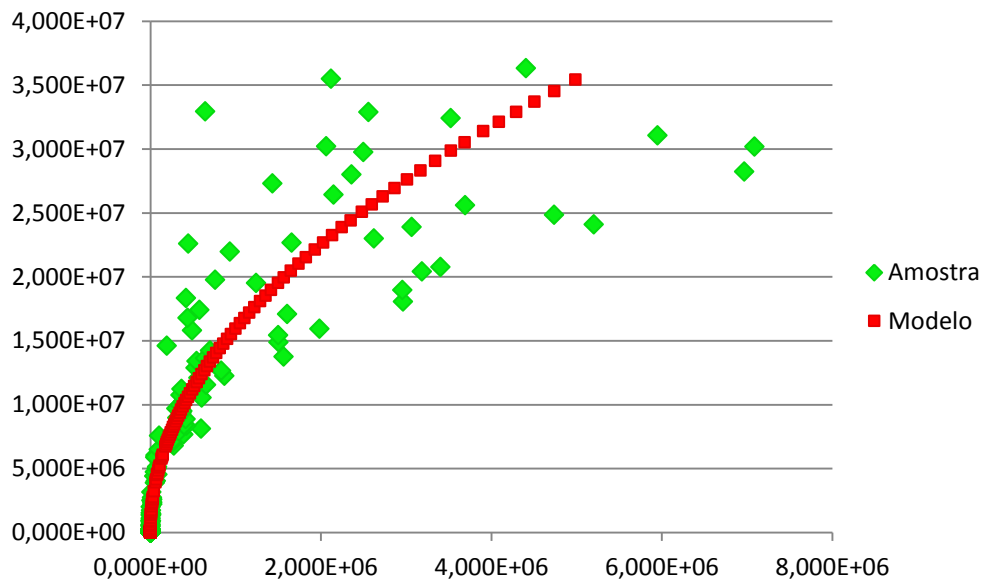


Figura 108: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 20% à temperatura de 50°C

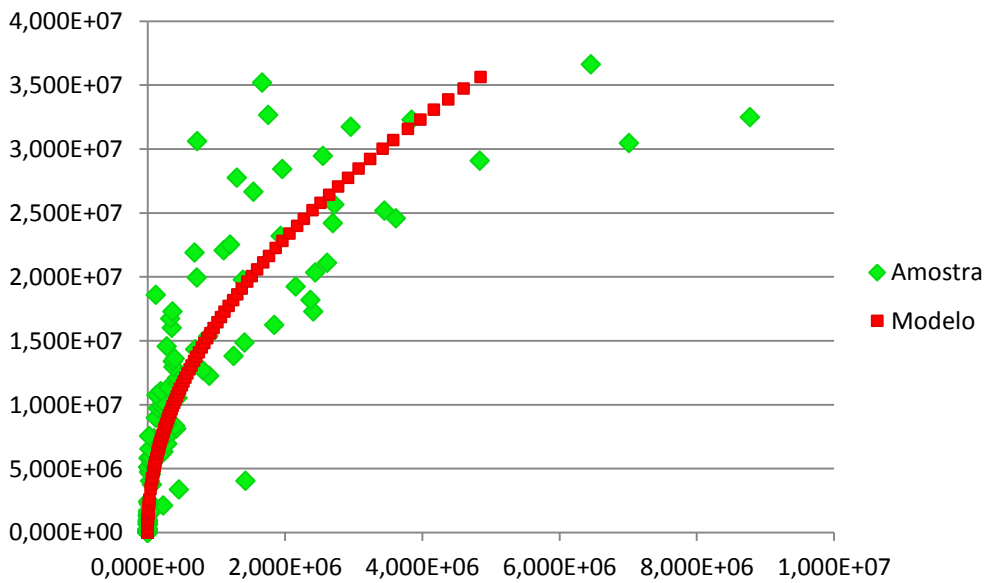


Figura 109: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 20% à temperatura de 60°C

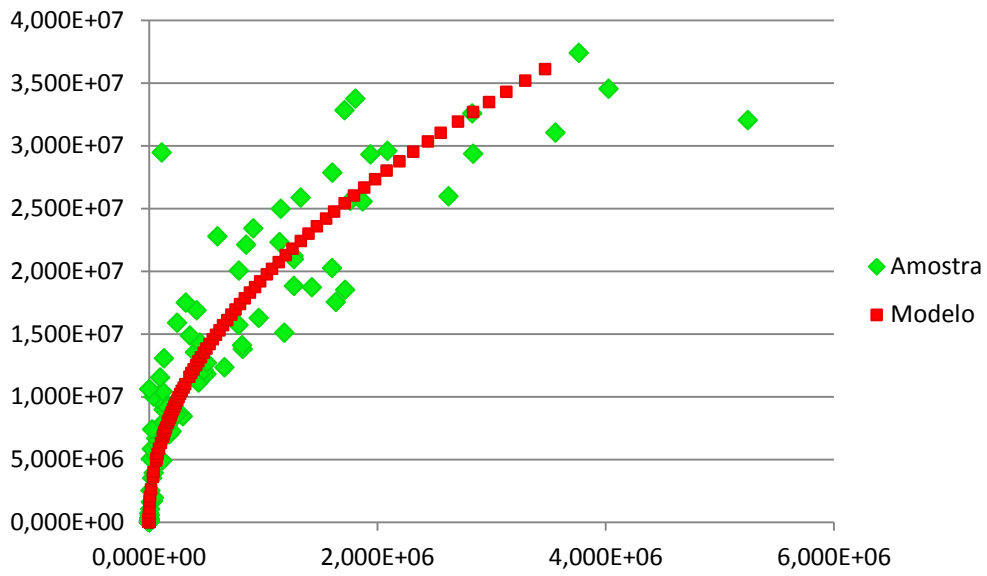


Figura 110: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 20% à temperatura de 70°C

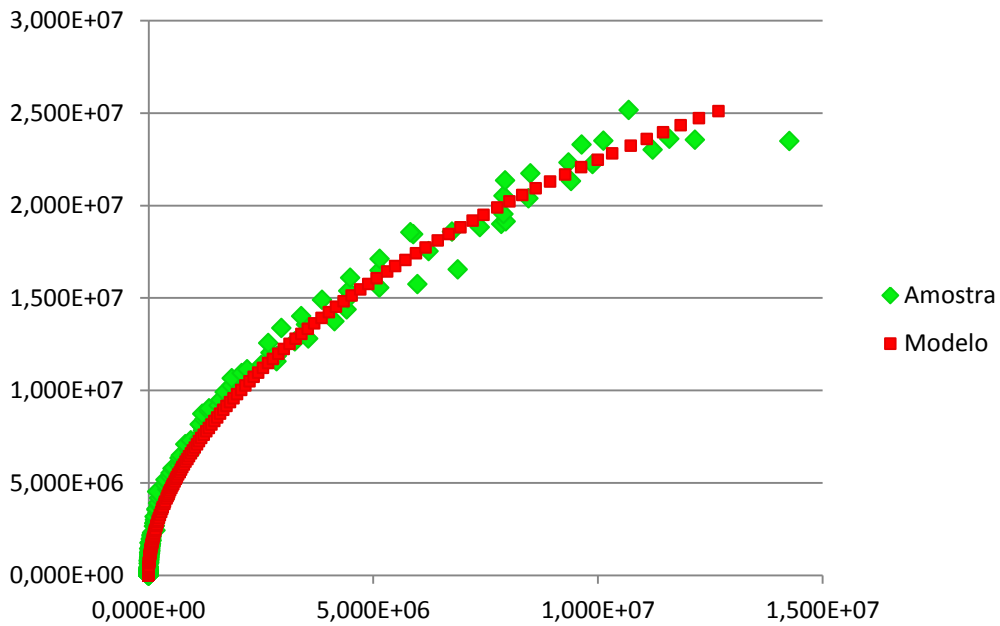


Figura 111: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 30% à temperatura de 40°C

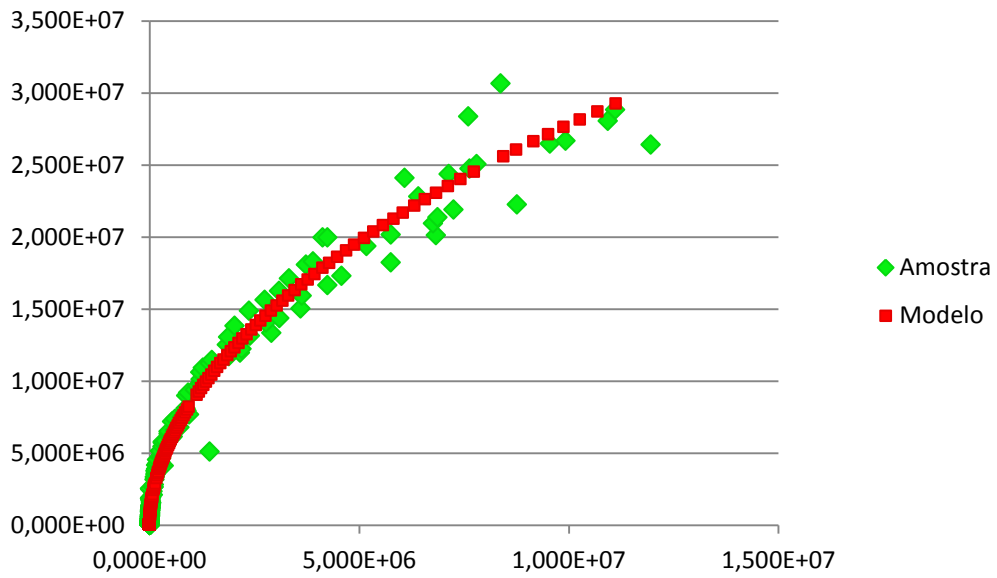


Figura 112: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 30% à temperatura de 50°C

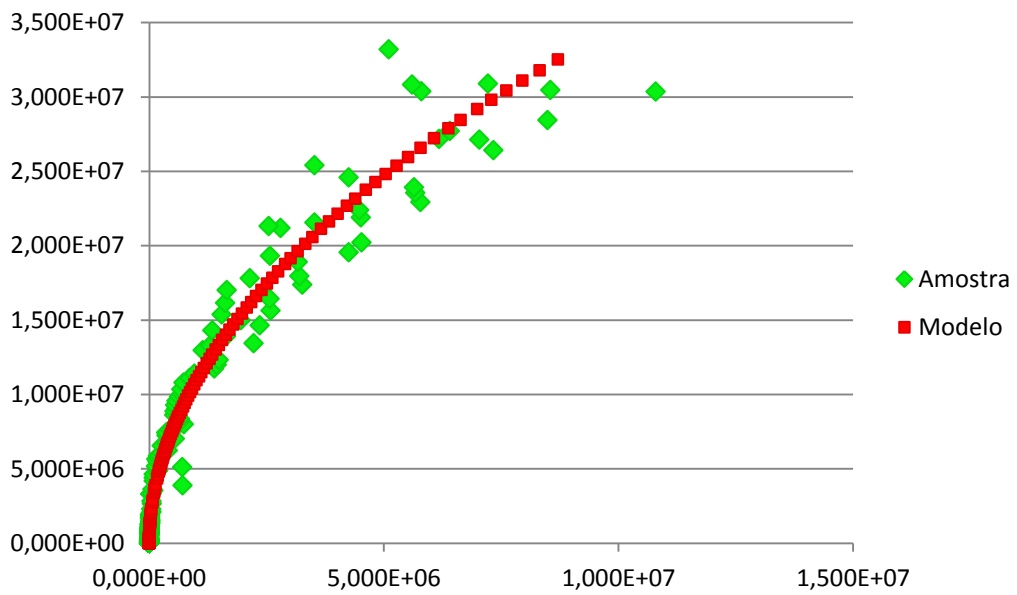


Figura 113: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 30% à temperatura de 60°C

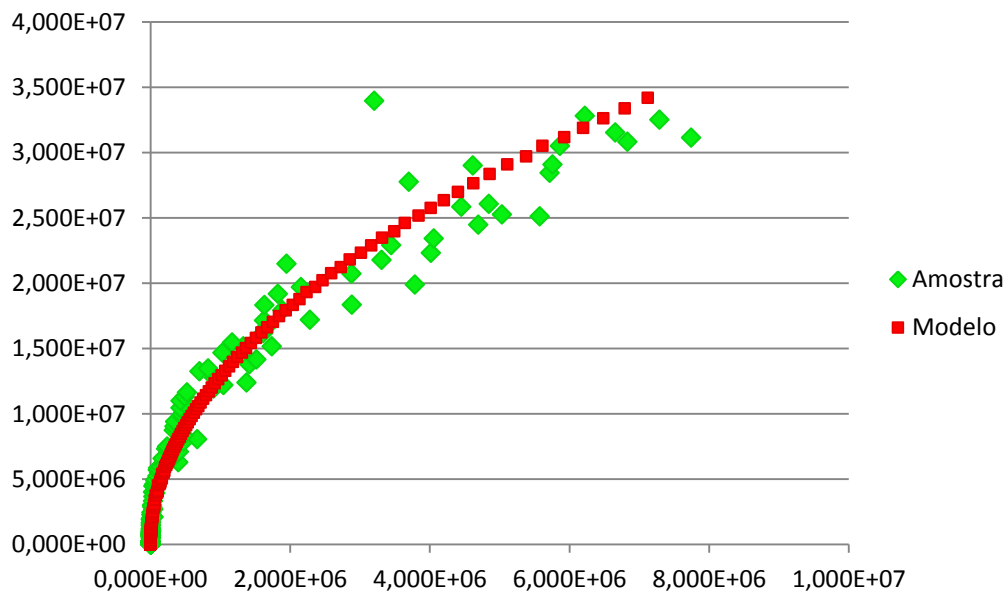


Figura 114: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 30% à temperatura de 70°C

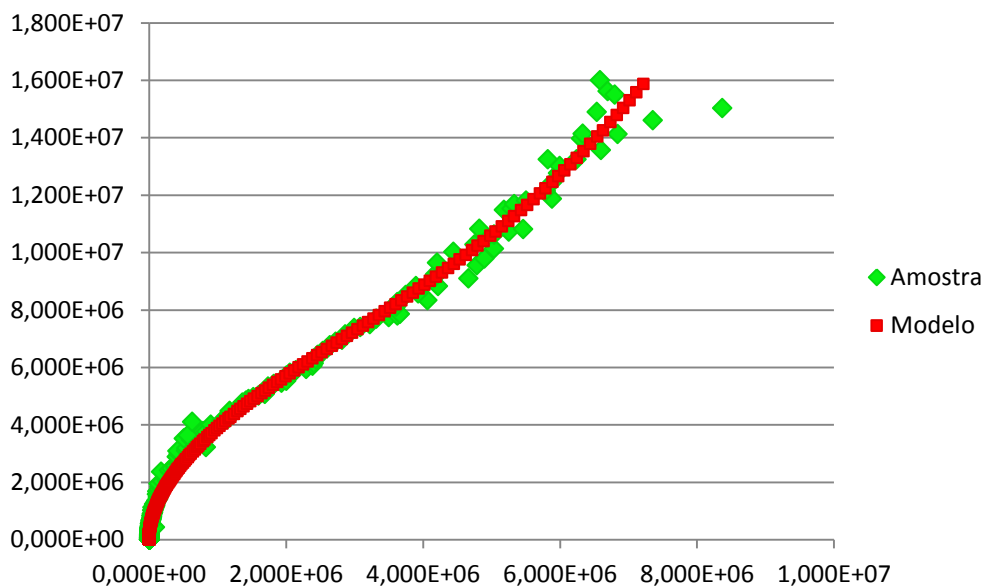


Figura 115: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 40% à temperatura de 30°C

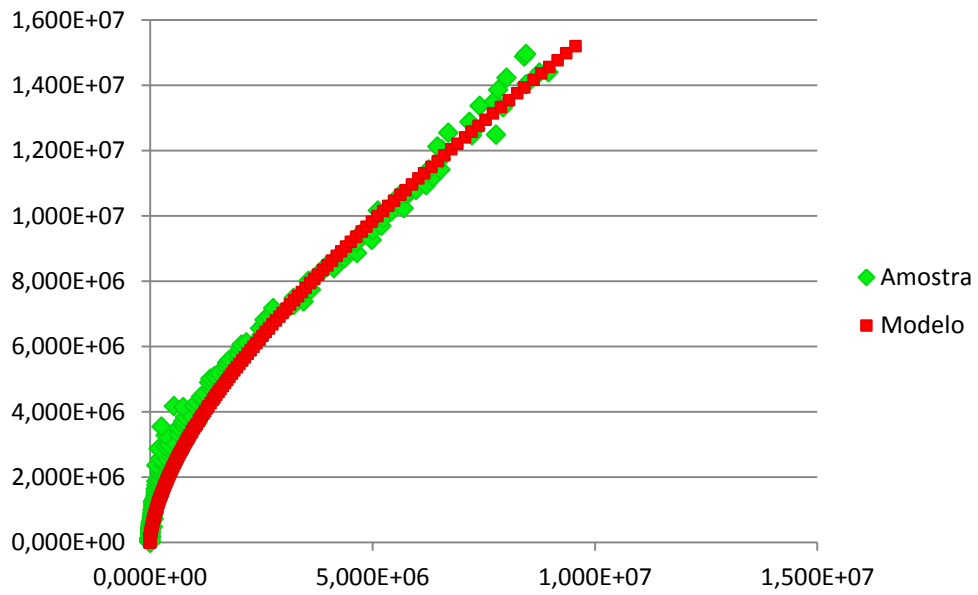


Figura 116: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 40% à temperatura de 40°C

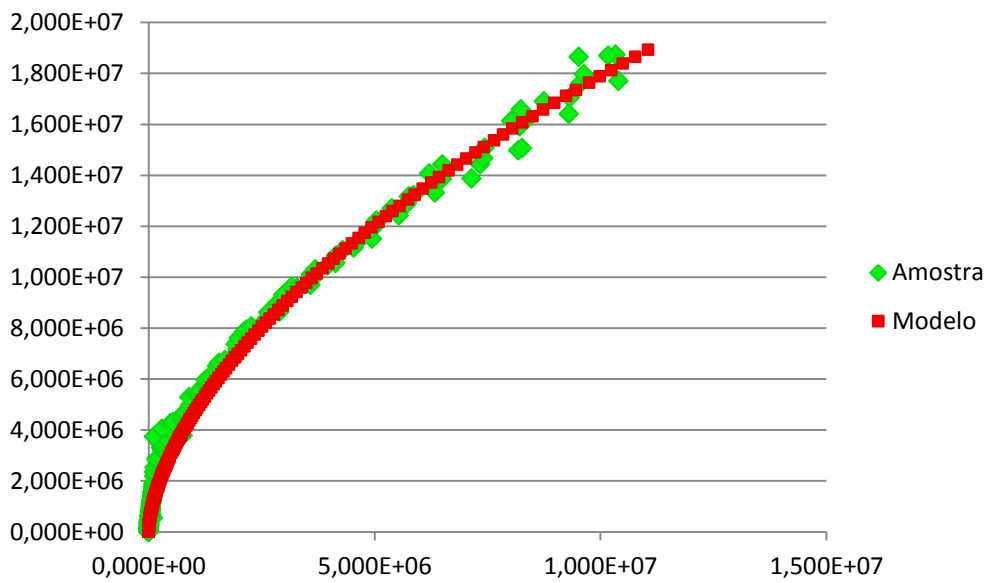


Figura 117: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 40% à temperatura de 50°C

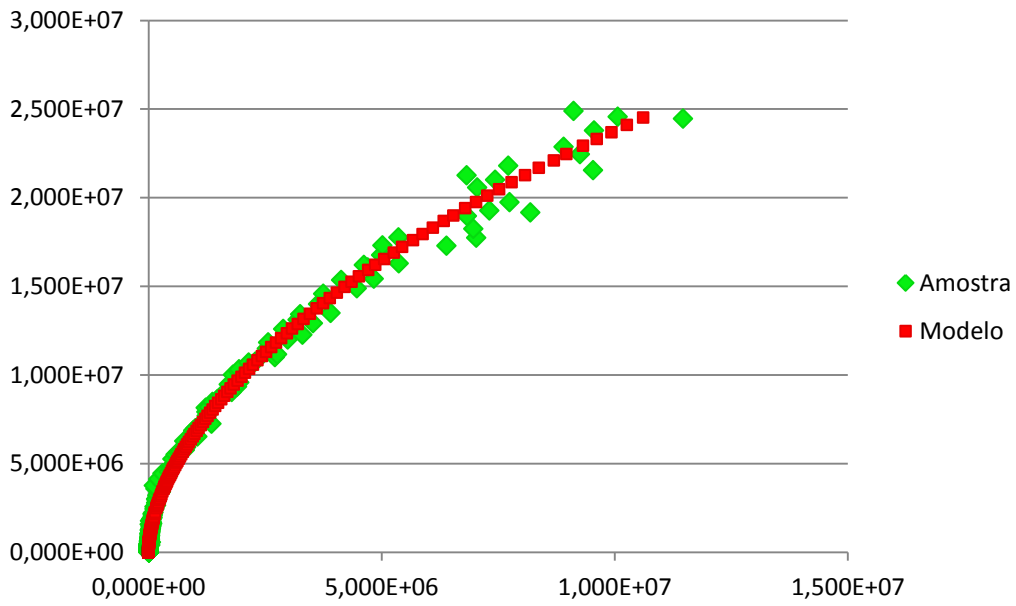


Figura 118: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 40% à temperatura de 60°C

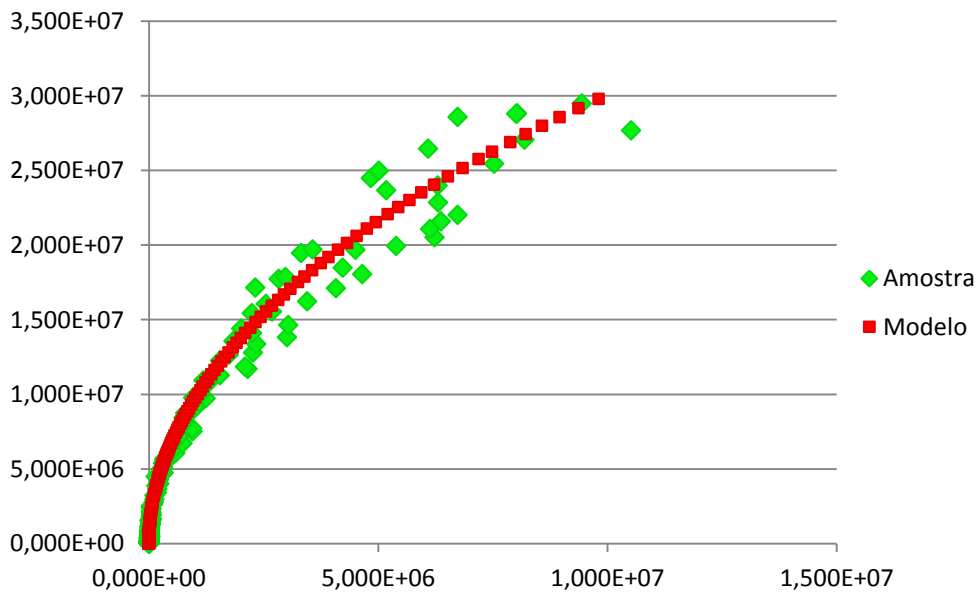


Figura 119: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 40% à temperatura de 70°C

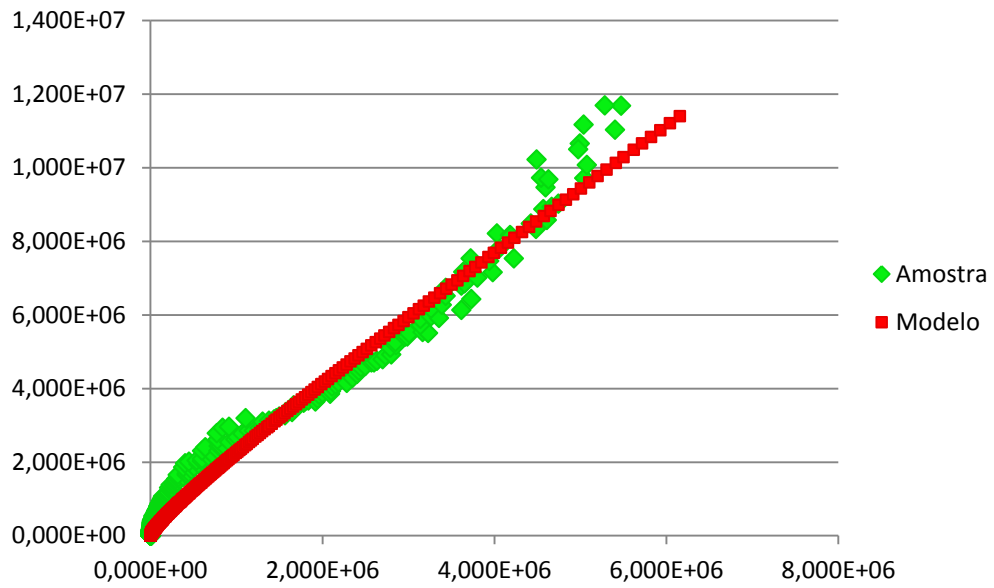


Figura 120: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 50% à temperatura de 40°C

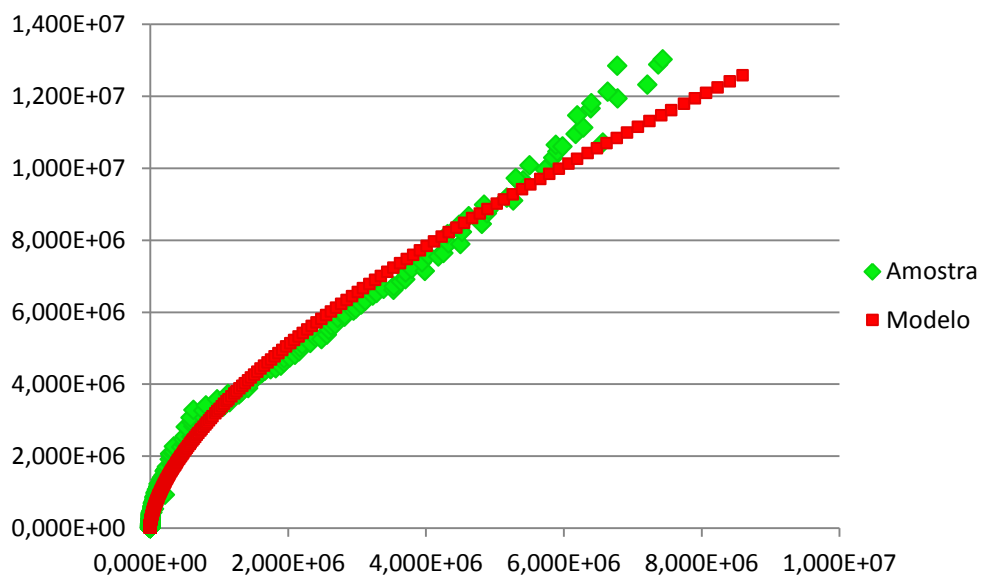


Figura 121: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 50% à temperatura de 50°C

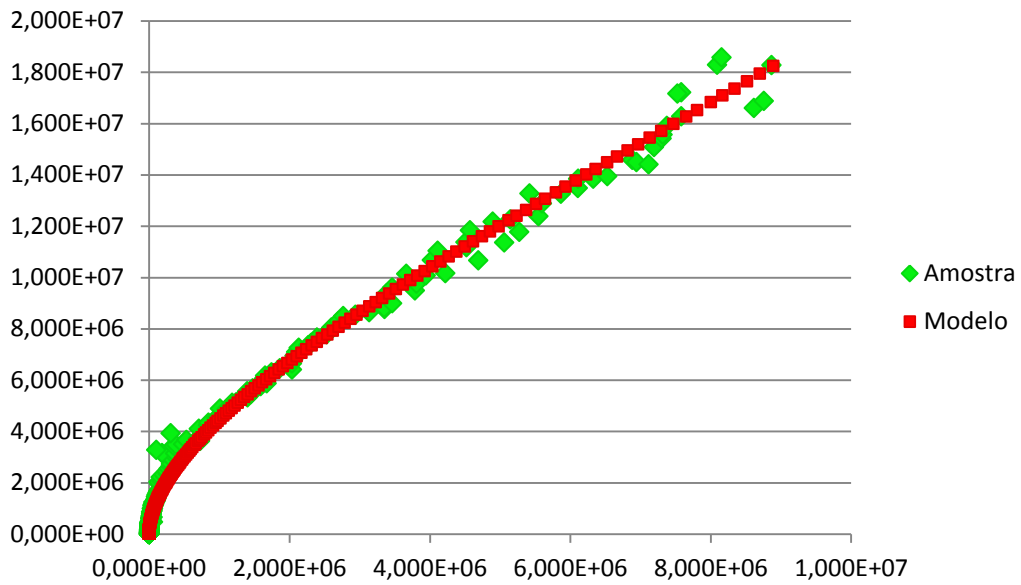


Figura 122: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 50% à temperatura de 60°C

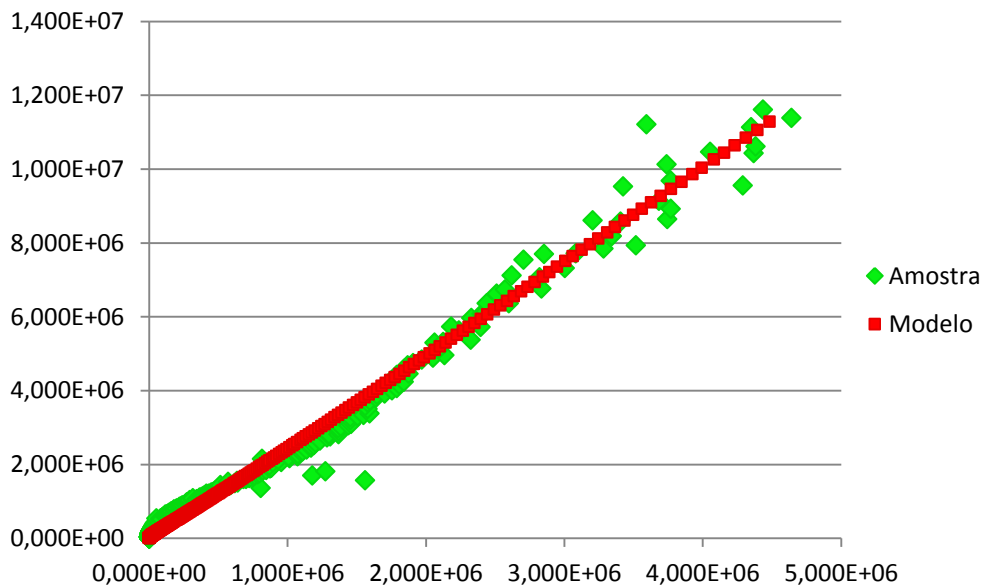


Figura 123: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 60% à temperatura de 30°C

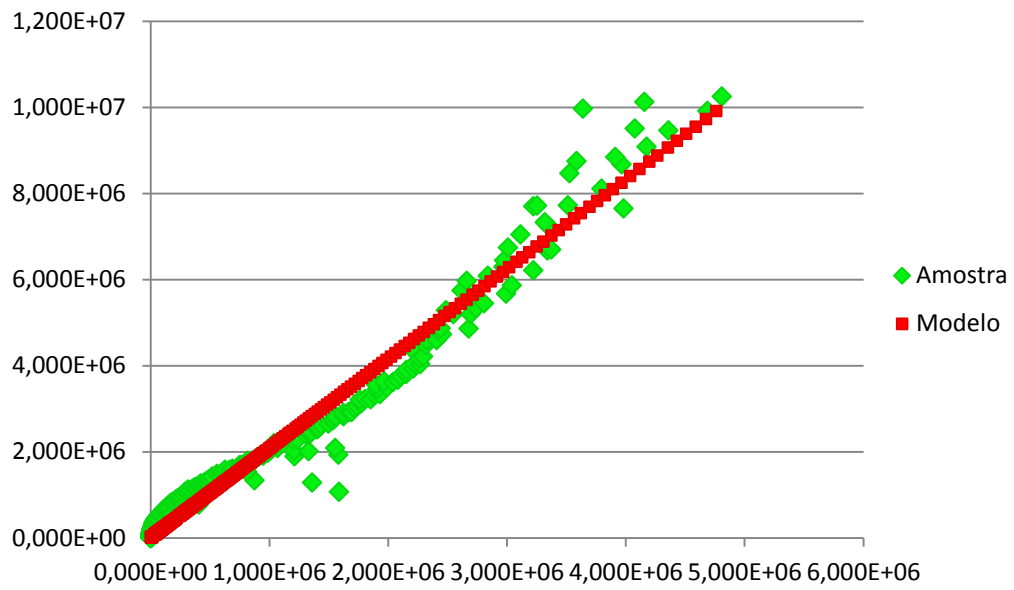


Figura 124: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 60% à temperatura de 40°C

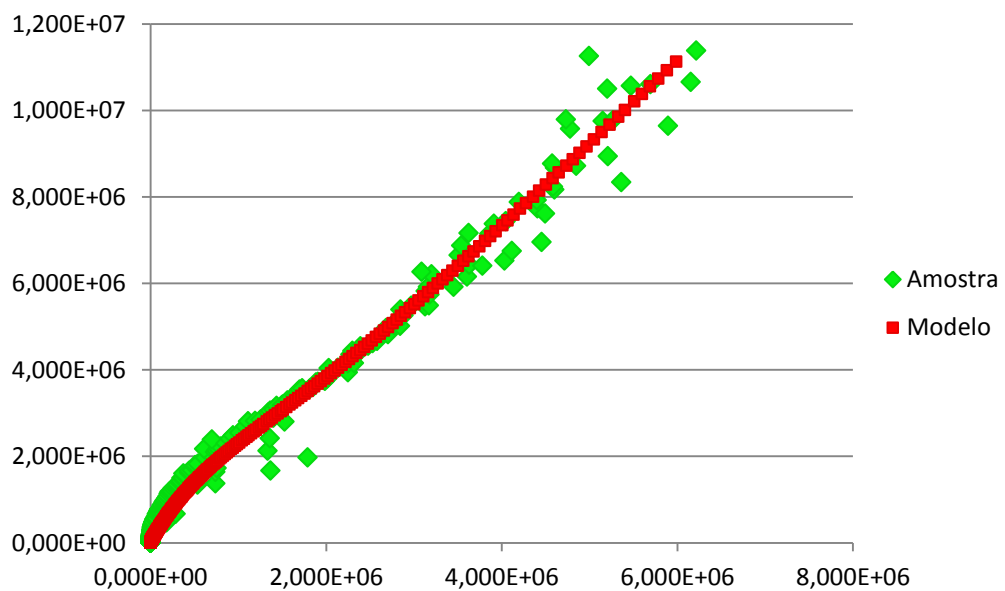


Figura 125: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 60% à temperatura de 50°C

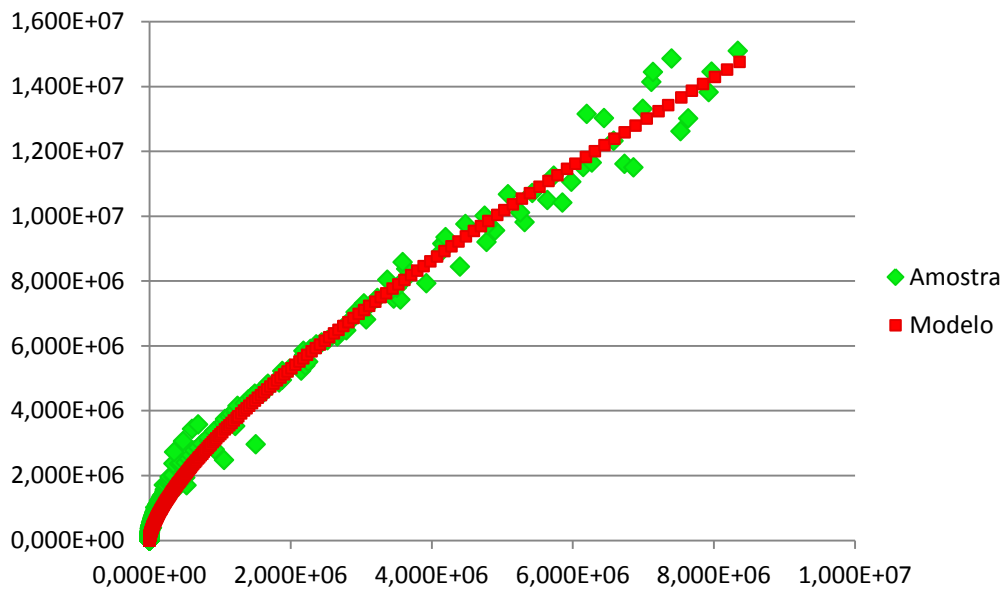


Figura 126: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 60% à temperatura de 60°C

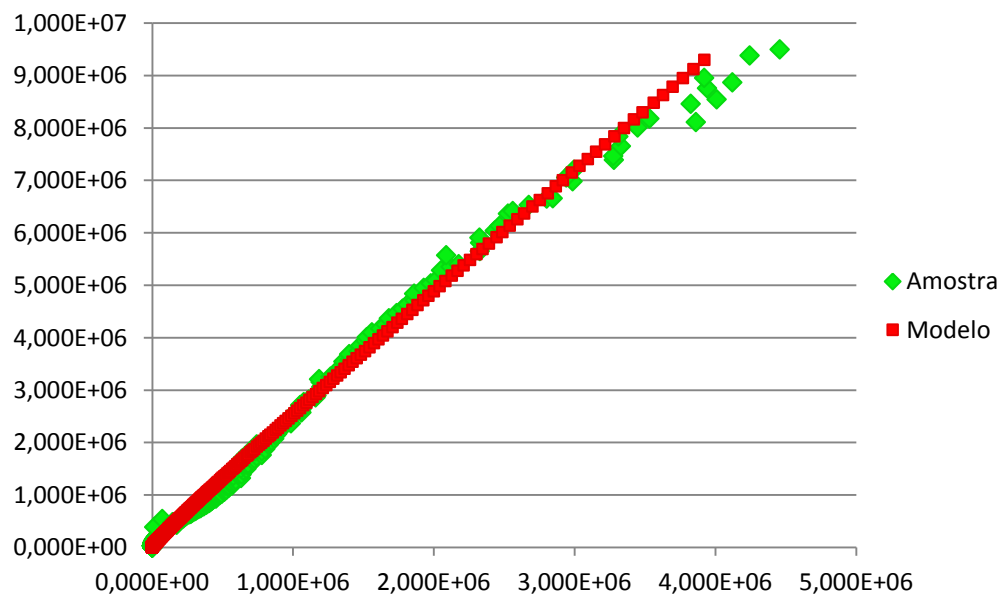


Figura 127: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 70% à temperatura de 30°C

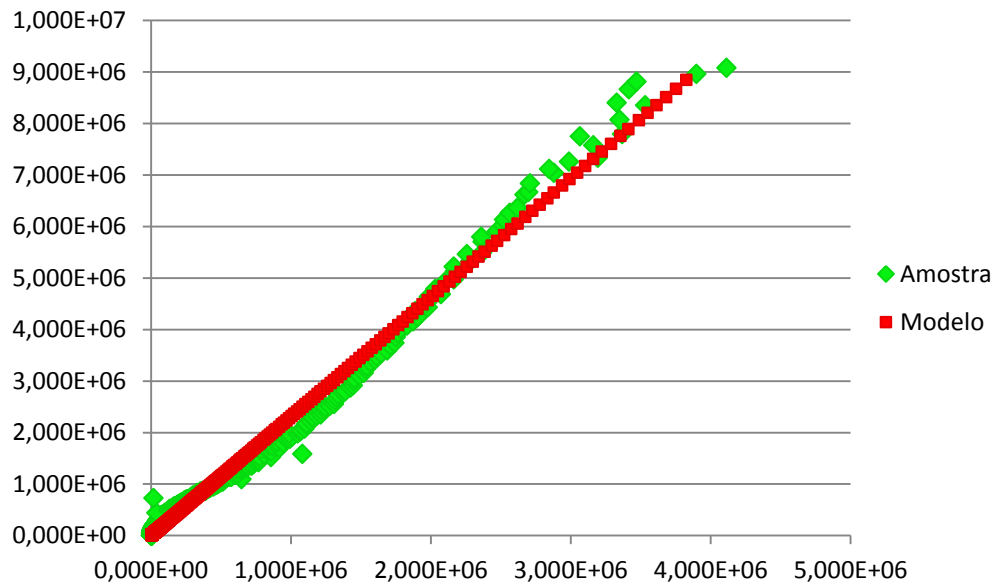


Figura 128: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 70% à temperatura de 40°C

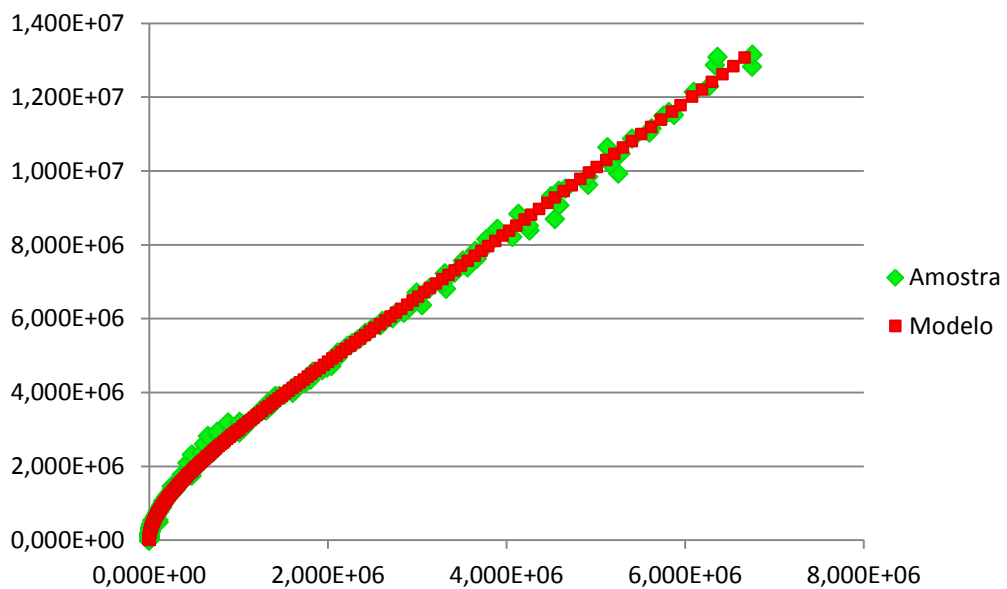


Figura 129: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 70% à temperatura de 60°C

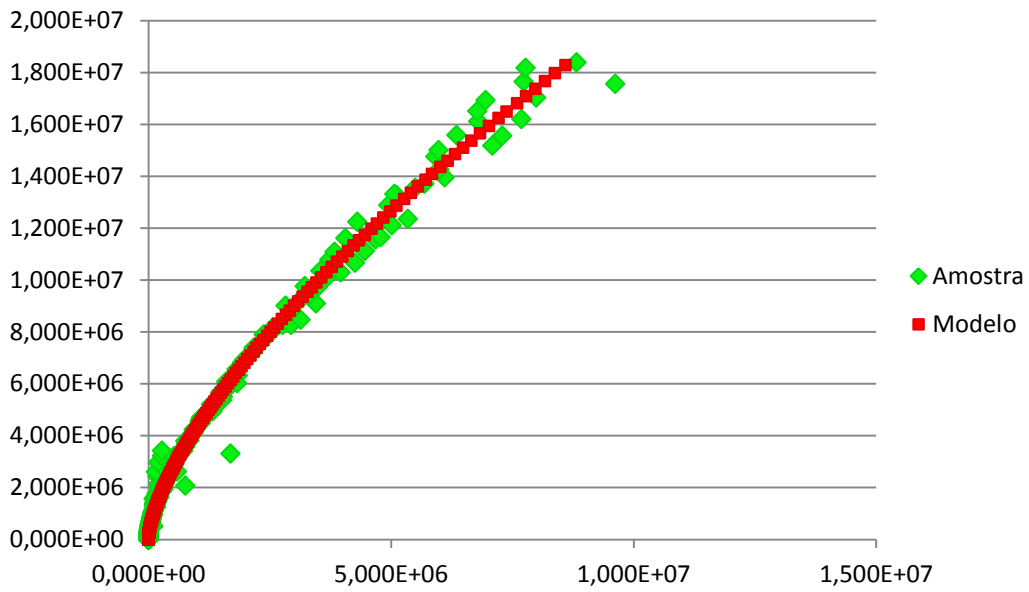


Figura 130: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 70% à temperatura de 70°C

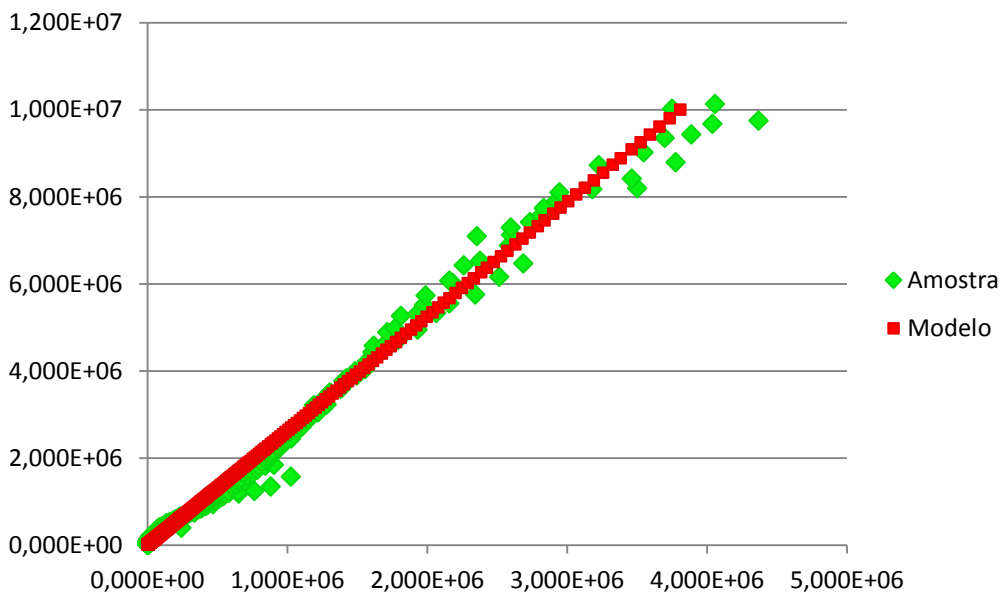


Figura 131: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 80% à temperatura de 30°C

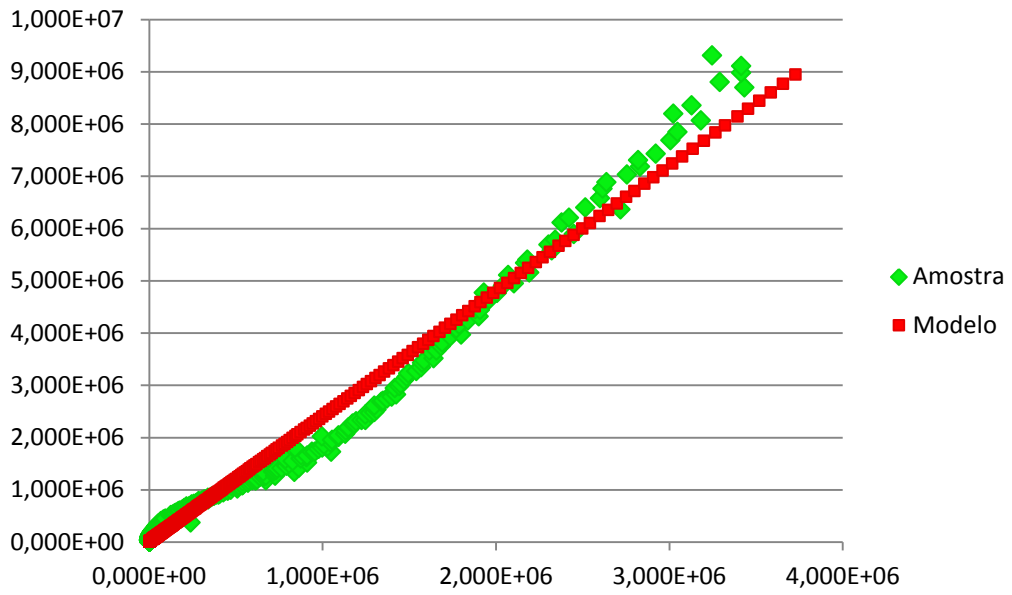


Figura 132: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 80% à temperatura de 40°C

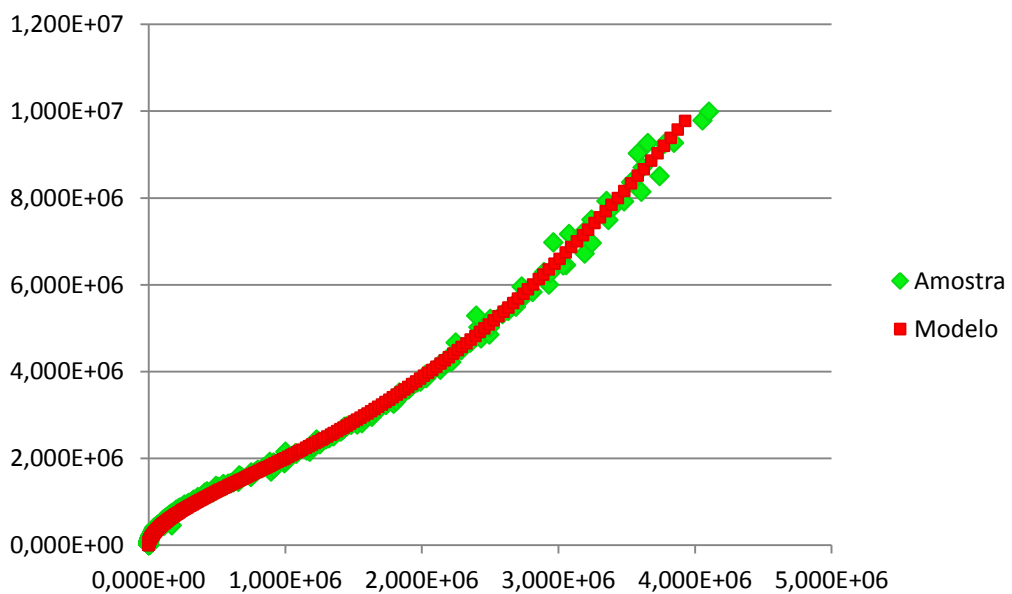


Figura 133: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 80% à temperatura de 50°C

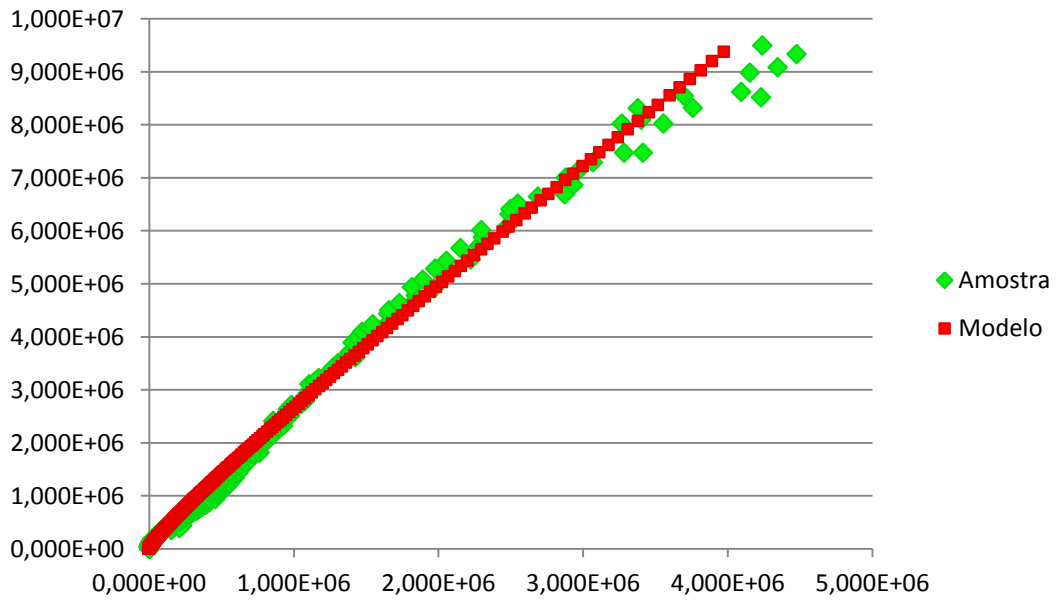


Figura 134: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 90% à temperatura de 30°C

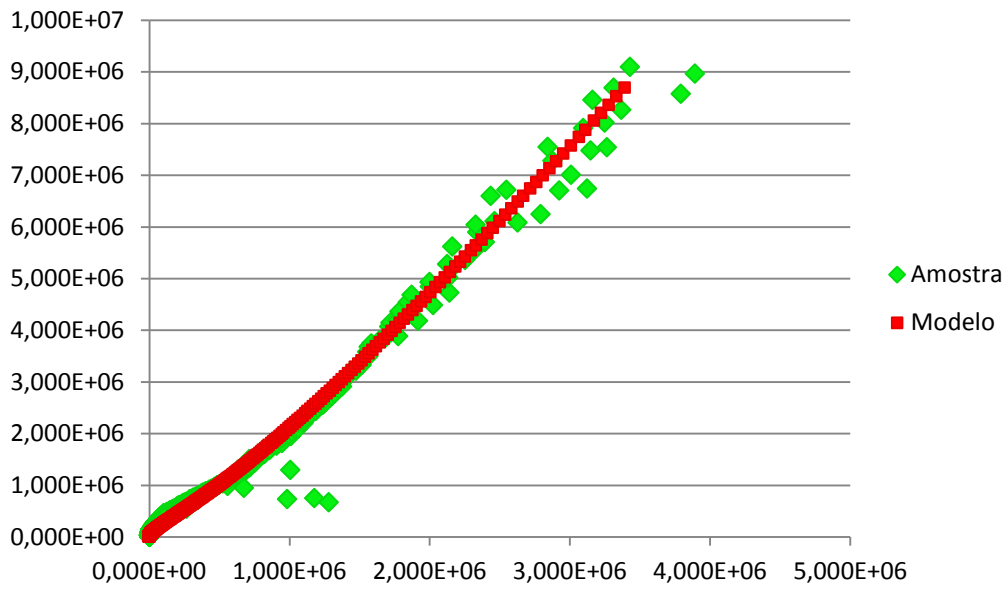


Figura 135: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 90% à temperatura de 40°C

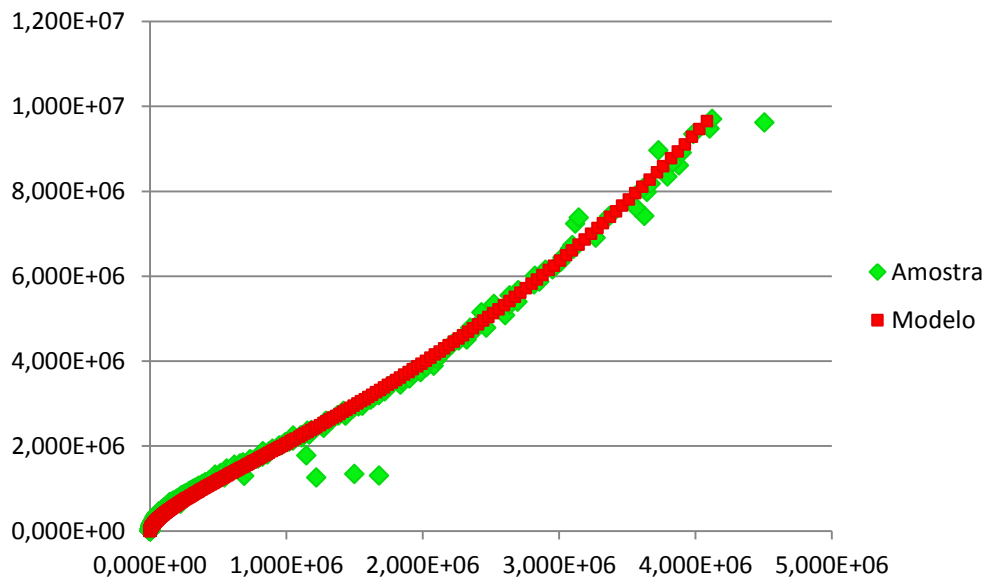


Figura 136: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 90% à temperatura de 50°C

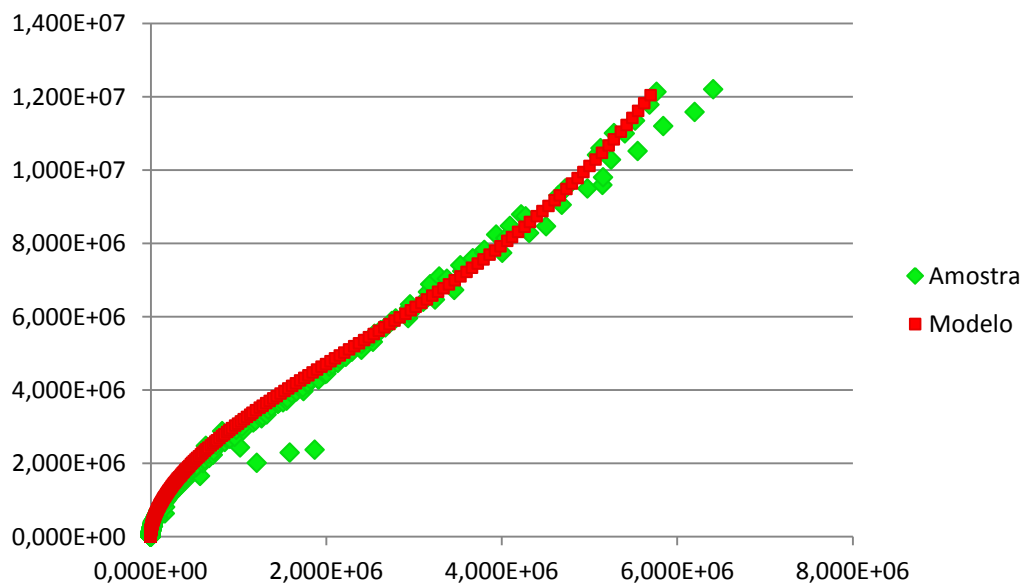


Figura 137: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 90% à temperatura de 60°C

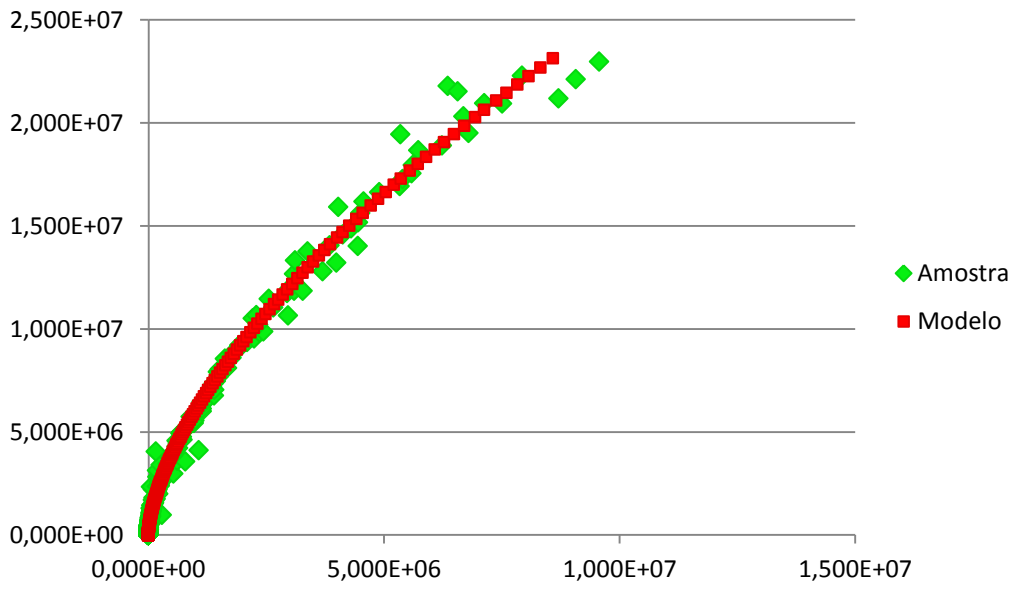


Figura 138: Espectro de impedância do modelo teórico testado no sensor A2 para HR 90% à temperatura de 90°C