

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO DE SENSOR DE UMIDADE
CERÂMICO**

Amadeu Rodrigues Pereira Ito

São Carlos
2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO DE SENSOR DE UMIDADE
CERÂMICO**

Amadeu Rodrigues Pereira Ito

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2012

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais Antônio e Augusta.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais com ênfase em materiais cerâmicos pela Universidade Federal de São Carlos (2009).

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE**

AMADEU RODRIGUES PEREIRA ITO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 24 DE AGOSTO DE 2012

BANCA EXAMINADORA:



PROF^ª. DR^ª. DULCINA MARIA PINATTI FERREIRA DE SOUZA

ORIENTADORA

PPG-CEM / UFSCAR



PROF. DR. ALBERTO MOREIRA JORGE JUNIOR

PPG-CEM / UFSCAR



PROF. DR. CARLOS ALBERTO FORTULAN

USP / SÃO CARLOS

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Dulcina pela grande liberdade, confiança e paciência, pela motivação e inspiração, pelas ideias valiosas dadas com sempre com muita gentileza e entusiasmo.

Ao PPC-GEM.

À Capes, pelo auxílio financeiro durante estes dois anos de mestrado.

À turma do LaPCEC: Bruna, Camila, Daisy, Edson César, Edson “Pelé”, Fábio, Huyrá, Juliane, Lúcia, Macambira, Marina, Rafael, Raphael Fortes.

Aos técnicos dos laboratórios, Binotto, Walter e Alemão, da oficina do DEMa.

Ao amigo biólogo Luiz Paulo pelas perguntas difíceis sobre engenharia de materiais que me fizeram pensar em toda a teoria novamente.

Aos meus pais e à minha irmã que sempre me apoiaram e me incentivaram antes e durante a elaboração deste trabalho.

À Cíntia pela companhia, carinho, incentivo e apoio constantes em todo o caminho.

RESUMO

Sensor de umidade é um tipo especial de sensor de gases especializado na detecção de moléculas de H₂O e possui aplicações industriais, agrícolas e também domésticas. Sensores de umidade cerâmicos são especialmente interessantes devido à estabilidade química e térmica. Tendo como motivação a inexistência de fabricantes nacionais de sensores de umidade, o objetivo desta dissertação foi desenvolver um protótipo de sensor cerâmico de umidade tipo resistivo completo, desde o elemento sensível até o sistema eletrônico. O objetivo foi atingido utilizando pó de MgAl₂O₄ dopado com manganês, conformação de placas finas (650 a 750 µm de espessura) pela técnica colagem de fita (*doctor blade*), sinterização de modo a obter microestrutura apropriada e caracterização de desempenho como sensor de umidade especialmente em relação à sensibilidade e reprodutibilidade. O processo de colagem de fita forneceu placas com excelente sensibilidade no intervalo de 20 a 90% de umidade relativa e tempo de resposta de 120 segundos na adsorção e 20 segundos na dessorção. A correlação entre o bom desempenho das placas obtidas e a porosidade foi estabelecida através da interpretação detalhada dos espectros de impedância obtidos em várias umidades. Paralelamente à obtenção das placas porosas foi desenvolvido um sistema eletrônico transdutor microcontrolado, programado em linguagem C, que permite a pronta utilização do sinal elétrico fornecido pelo elemento sensível nos mais diversos equipamentos já existentes no mercado. Na etapa final, foi realizada a inserção da placa sensível à umidade, devidamente recoberta com eletrodo de prata, ao sistema eletrônico resultando no protótipo do sensor de umidade.

Palavras-chave: umidade; sensor; cerâmica; transdutor

DEVELOPMENT OF CERAMIC HUMIDITY SENSOR PROTOTYPE

ABSTRACT

Humidity sensor is a special type of gas sensor which is sensitive only to H₂O molecules. It has a large variety of applications in industrial, household and agricultural equipments. Humidity ceramic sensors have been considered interesting due to their chemical and thermal stability. The lack of a national manufacturer of humidity sensors was the main motivation to accomplish this master thesis, whose objective was to develop a prototype of resistive ceramic humidity sensor. The objective was reached using Mn doped-MgAl₂O₄ powder, forming thin plates (650 a 750 μm) through tape casting process, appropriate sintering to obtain proper microstructure and the performance characterization of sintered plates as humidity sensor, especially with regard to sensibility and reproducibility. The tape casting process was successful for providing plates with excellent sensibility in the range 20-90% relative humidity and the response time of 120 and 20 seconds in the adsorption and desorption steps respectively. The correlation between the good performance and the porosity was established through the detailed interpretation of impedance spectra measured at several levels of humidity. Simultaneously to the porous plate preparation, it was developed a microcontrolled electronic transducer circuit with firmware written in C, which allows the immediate use of the electric signal produced by the humidity sensitive plate by a variety of equipments already available in the market. At the final step, the humidity sensor prototype was assembled through the insertion of the humidity sensitive plate, appropriately covered with silver electrode, to the electronic system.

Keywords: humidity; sensor; ceramics; transducer

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ixx
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Definição e contexto.....	3
2.2 Mecanismo de detecção de umidade devido à condução protônica.....	5
2.3 Materiais cerâmicos sensíveis à umidade e métodos de conformação do elemento sensível.....	9
2.4 Aplicações dos sensores de umidade.....	13
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1 Matérias-primas.....	17
3.2 Preparação e caracterização dos pós e formulações investigadas como sensor de umidade.....	17
3.3 Conformação por colagem de fita.....	19
3.3.1 Sinterização.....	23
3.3.2 Aplicação de eletrodos.....	24
3.4 Caracterização dos elementos sensíveis.....	24
3.5 Condicionamento do sinal.....	28
3.6 Placa eletrônica.....	29

3.7	Software embarcado	29
3.8	Montagem do sensor	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1	Desenvolvimento da cerâmica porosa pela técnica de colagem de fita	33
4.1.1	Distribuição do tamanho de partículas e fases cristalinas após calcinação.....	33
4.1.2	Obtenção de placas por colagem de fita e sinterização	35
4.2	Porosimetria por intrusão de mercúrio	38
4.3	Análise da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura.....	39
4.4	Caracterização elétrica das peças sinterizadas	40
4.4.1	Caracterização elétrica das peças sinterizadas	40
4.4.2	Testes de reprodutibilidade	51
4.4.3	Medida do tempo de resposta.....	53
4.5	Protótipo: montagem e avaliação de desempenho	57
5	CONCLUSÃO.....	63
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
	APÊNDICE A.....	75
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO APÊNDICE A	79
	ANEXO A.....	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Métodos de medida de umidade [6]	5
Tabela 2.2 – Sensores de umidade utilizando $MgAl_2O_4$ como material do elemento sensível.	13
Tabela 3.1 – Matérias-primas e fornecedores.....	17
Tabela 3.2 – Formulações testadas de acordo com a fração da mistura de óxidos calcinada em 800 e 1200 °C.....	19
Tabela A.1 – Materiais cerâmicos sensíveis à umidade e respectivos mecanismos, faixas de detecção, tempo de resposta, temperatura em que foram testados e processos utilizados.	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Nomograma de conversão para umidade relativa, temperatura ambiente e ponto de orvalho [5].	4
Figura 2.2 – Esquema ilustrativo do mecanismo de Grotthuss [7].	6
Figura 2.3 – Quatro estágios da adsorção [7].	7
Figura 2.4 – Estrutura multicamadas da água condensada [7].	8
Figura 2.5 – Relação entre umidade relativa e diâmetro de poro que resulta em condensação, calculado com a equação (2.4) a 20 °C.	9
Figura 2.6 – Estrutura cristalina do espinélio (AB ₂ O ₄) [29].	10
Figura 3.1 – Preparação do pó via mistura mecânica.	18
Figura 3.2 – Esquema ilustrativo do doctor blade [47].	20
Figura 3.3 – Esquema ilustrativo do processo de colagem de fita [48].	20
Figura 3.4 – Foto mostrando aspecto da fita cortada (a) antes da prensagem a quente e (b) após a prensagem.	21
Figura 3.5 – Fluxograma do processo de colagem de fita.	22
Figura 3.6 – Padrões de eletrodos: a) 4 faixas para as amostras de 35 x 5 mm para testes de resistência em 4 pontos e para ensaios de impedância e b) eletrodos interdigitados para o protótipo.	23
Figura 3.7 – Amostras prontas para serem submetidas à sinterização.	23
Figura 3.8 – Programa de queima para amostras sinterizadas a 1500 °C.	24
Figura 3.9 – Foto do porta amostras.	26
Figura 3.10 – Foto do sensor de referência (Vaisala HM213), acima, e a câmara onde é inserido, abaixo.	27
Figura 3.11 – Esquema de montagem do sistema utilizado nas medidas.	28
Figura 3.12 – Fluxograma do método de caracterização elétrica sob atmosfera com umidade controlada.	28
Figura 3.14 – Fluxograma da montagem do sensor.	31
Figura 3.15 – Fluxograma simplificado do software do microcontrolador que acompanha o sensor.	31
Figura 4.1 – Distribuição de tamanho de partículas da mistura Al ₂ O ₃ -MgO.	34
Figura 4.2 – Difratoograma de raios X do pó obtido por mistura de óxidos	

calcinado em várias temperaturas indicando o progresso de conversão dos óxidos MgO e Al ₂ O ₃ em espinélio, onde os picos identificados correspondem a: (a) MgAl ₂ O ₄ ; (b) MgO; e (c) Al ₂ O ₃	35
Figura 4.3 – Fita da formulação A recém colada.....	36
Figura 4.4 – Densidade e porosidade de amostras da formulação A preparadas por colagem de fita e sinterizadas com patamar de 2 horas em 1400, 1450 e 1500 °C.....	37
Figura 4.5 – Densidade e porosidade de amostras da formulação B preparadas por colagem de fita e sinterizadas com patamar de 2 horas em 1400, 1450 e 1500 °C.....	37
Figura 4.6 – Densidade e porosidade aberta de amostras das formulações: A (0% fração calcinada a 1200 °C), B (50% fração calcinada a 1200 °C), C (75% fração calcinada a 1200 °C) sinterizadas a 1500 °C.	38
Figura 4.7 – Distribuição de poros de amostras das formulações A, B e C sinterizadas em 1500 °C, patamar 2 horas.	39
Figura 4.8 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de amostras das formulações A, B e C sinterizadas a 1500 °C.	40
Figura 4.9 – Espectros de impedância de amostra da formulação A, sinterizada a 1500 °C, as freqüências 10 MHz, 1,5 MHz, 100 kHz e 15 kHz em destaque.....	41
Figura 4.10 – Espectros de impedância de amostra da formulação B, sinterizada a 1500 °C, as freqüências 10 MHz, 1,5 MHz, 100 kHz e 15 kHz em destaque.....	42
Figura 4.11 – Espectros de impedância de amostra da formulação C, sinterizada a 1500 °C, as freqüências 10 MHz, 1,5 MHz, 100 kHz e 15 kHz em destaque.....	43
Figura 4.12 – Espectro de impedância da água destilada na temperatura ambiente.....	44
Figura 4.13 – Espectro de impedância da água obtida da filtragem de uma suspensão de partículas do pó de MgAl ₂ O ₄ dopado com Mn na temperatura ambiente.....	45
Figura 4.14 – Espectros de impedância em várias umidades relativas de	

amostra de $MgAl_2O_4$ dopado com Mn obtidas por prensagem e sinterizada a 1350 °C por 2 horas e com 50% de porosidade aberta [55].	46
Figura 4.15 – Impedância em 15 kHz medida com a variação da umidade relativa.	50
Figura 4.16 – Impedância em 20 kHz medida com a variação da umidade relativa.	50
Figura 4.17 – Curva de adsorção e dessorção de amostra da formulação A em escala linear.	52
Figura 4.18 – Curva de adsorção e dessorção de amostra da formulação A em escala logaritma.	52
Figura 4.19 – Curva de adsorção e dessorção de amostra da formulação B em escala linear.	53
Figura 4.20 – Tempo de resposta de amostras da formulação A mostrado em duas formas gráficas diferentes.	55
Figura 4.21 – Tempo de resposta de amostras da formulação B mostrado em duas formas gráficas diferentes.	56
Figura 4.22 – Foto do elemento sensível com eletrodo pintado.	58
Figura 4.23 – Esquema e foto da ponta de prova contendo o elemento sensível e o circuito de condicionamento de sinal.	58
Figura 4.24 – Esquema e fotos da placa principal, lado das trilhas e lado dos componentes, contendo o microcontrolador, o display alfanumérico de cristal líquido e conexões de USB e RS-232.	59
Figura 4.25 – Curvas de adsorção e dessorção realizadas utilizando o protótipo com elemento sensível da formulação B, conformado por colagem de fita e sinterizadas em 1500 °C com patamar de 2 horas, contendo as equações de conversão de mV em umidade relativa utilizada no microcontrolador.	60
Figura 4.26 – Curvas de reprodutibilidade do protótipo quando comparadas ao sensor de referência, onde são mostradas 5 medidas, indicadas pelas letras de A a E, realizadas em diferentes momentos entre 10 e 90%, em intervalos de 5%.	61
Figura ANEXO A.1 – Excerto da folha de dados do PIC18F14K50 onde	

constam informações e características principais do microcontrolador, Microchip Technology Inc.....	845
Figura ANEXO A.2 – Diagrama de blocos do microcontrolador onde constam todos os seus periféricos e portas de I/O, Microchip Technology Inc.....	86

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A	Área, cm ²
D	Diâmetro de poros, μm
Da	Densidade aparente, g·cm ⁻³
ddp	Diferença de potencial elétrico, V
F	Força,
f	Frequência, Hz
m	Massa, g
p	pressão de vapor
p ₀	pressão de vapor
Pa	Porosidade aparente, %
P _i	Massa de corpo imerso, g
P _s	Massa de corpo seco, g
P _u	Massa de corpo úmido, g
R ₀	Constante universal dos gases, 8,315 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
RH	Umidade relativa, %
r _k	Raio de Kelvin, nm
T	Temperatura, °C
t	tempo, s
T _{amb}	Temperatura ambiente, °C
V	Volume, cm ³
V _m	Volume molar
ADC	Analog-to-Digital Converter, módulo periférico
CAN	Controller Area Network, protocolo de comunicação
I ² C	Inter-Integrated Circuit, protocolo de comunicação
LIN	Local Interconnect Network, protocolo de comunicação
MCU	Microcontrolador, dispositivo eletrônico
PEM	Polymer Electrolyte Membrane, tipo de célula de combustível
PIC	Peripheral Interface Controller, categoria de microcontroladores
QCM	Quartz-crystal microbalance, microbalança de cristal de quartzo
RISC	Reduced Instruction Set Computing, arquitetura de hardware

RS-232	Recommended Standard 232, protocolo de comunicação
SPI	Serial Peripheral Interface, protocolo de comunicação
UART	Universal Asynchronous Receiver/Transmitter, módulo de comunicação de dados
USB	Universal Serial Bus, protocolo de comunicação
WSN	Wireless Sensor Network
γ	Tensão superficial da água, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
λ	Comprimento de onda, nm
ρ	Densidade do material, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
σ	Condutividade elétrica, $\Omega\cdot\text{cm}$
θ	Ângulo de difração, °

1 INTRODUÇÃO

Sensores de umidade são uma categoria de sensores de gases especializados na detecção de moléculas de H₂O e são importantes em sistemas de controle de processos industriais e agrícolas, de conforto e saúde humana. Sensores de umidade cerâmicos resistivos representam um dos tipos possíveis de construção, além dos dielétricos poliméricos (capacitivos), ópticos e dos polieletrólitos (resistivos poliméricos), entre outros.

Elementos cerâmicos são especialmente interessantes quando se deseja restauração e limpeza térmica daqueles após contaminação pelo uso. Ambientes químico e termicamente agressivos também são situações onde os sensores cerâmicos se destacam, pois os poliméricos possuem faixa de operação restrita às baixas temperaturas, em muitos casos abaixo de 100 °C, e normalmente são sensíveis à presença de contaminantes orgânicos limitando, por exemplo, o campo de uso em indústrias petroquímicas.

As características necessárias a um sensor de umidade são: (1) precisão; (2) intercambialidade; (3) repetibilidade; (4) estabilidade; (5) resposta rápida; (6) recuperação após condensação de umidade; (7) resistência a contaminantes; (8) não reagir com a atmosfera; (9) tamanho e encapsulamento; (10) relação custo e eficácia; (11) custo de reposição do sensor; (12) calibração; (13) complexidade e confiabilidade do circuito de condicionamento de sinal e aquisição de dados.

Em 2005, Crochemore propôs o uso de MgAl₂O₄ com 4% em mol de MnO₂ como auxiliador de sinterização e utilizou como método de conformação a prensagem uniaxial. O presente trabalho visou continuar esse estudo e adequá-lo à produção e ao mercado. A primeira etapa foi modernizar e atualizar o método de conformação, sem prejuízo da qualidade, utilizando a colagem de fita, processo de baixo custo e facilmente transposto da fase de projeto em bancada para a de produção industrial. A segunda etapa foi o desenvolvimento de uma interface eletrônica versátil e adequada para

integração com os diversos sistemas eletrônicos existentes no mercado, utilizando protocolos padrão de interface como μC (Inter-Integrated Circuit), *SPI* (Serial Peripheral Interface), *RS-232* (Recommended Standard 232), entre outras, possibilitando um futuro acoplamento com sistemas diversos, inclusive *WSN* (Wireless Sensor Network).

Considerando a abordagem acima, o objetivo desta dissertação foi desenvolver um protótipo de sensor de umidade cerâmico completo tipo resistivo. A motivação foi a inexistência de fabricantes de sensores cerâmicos de umidade nacionais. O objetivo foi atingido utilizando $MgAl_2O_4$ dopado com manganês, conformação de placas finas (650 a 750 μm de espessura) pela técnica colagem de fita (*doctor blade*), sinterização de modo a obter microestrutura apropriada e caracterização de desempenho como sensor de umidade especialmente em relação à sensibilidade e reprodutibilidade.

Paralelamente foi construído um sistema eletrônico transdutor microcontrolado, programado em linguagem C, que permite a pronta utilização do sinal obtido do elemento sensível nos mais diversos equipamentos já existentes no mercado através da utilização de protocolos de comunicação de dados bastante consolidados na indústria eletro-eletrônica de uso industrial, comercial e de aparelhos domésticos.

Finalmente, com a junção das partes obtidas nas diferentes etapas foi montado o protótipo do sensor de umidade tipo resistivo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Definição e contexto

Umidade é a medida da quantidade de vapor de água presente em uma atmosfera específica. Pode ser expressa de muitas formas. Umidade absoluta é a massa de vapor d'água presente em um dado volume de gás, como mg/ml ou g/m³. Umidade relativa é a razão entre a quantidade de vapor d'água em dado volume de gás e a quantidade de vapor d'água que o mesmo gás pode suportar em determinada temperatura, e o valor é dado em porcentagem [1-3].

Outra forma de medir a umidade é através do ponto de orvalho, temperatura na qual o gás úmido se torna saturado na iminência ocorrer condensação. É um dado bastante importante em ambientes industriais quando não se deseja a condensação de água, especialmente em atmosferas que podem tornar a água corrosiva como, por exemplo, contendo amônia ou cloro. O ponto de orvalho pode ser obtido diretamente por meios ópticos, resfriando-se um vidro ou espelho até que tal temperatura resulte em condensação, verificado pela fração de luz transmitida ou refletida, ou pode ser obtido indiretamente através da umidade relativa e da temperatura ambiente [4]. Na Figura 2.1 pode-se observar um exemplo de nomograma utilizado para conversão entre umidade relativa, temperatura ambiente e ponto de orvalho.

A Tabela 2.1 resume os métodos utilizados para a medida de umidade, a faixa de umidade em que realizam a leitura e também alguns fabricantes que adotam cada método.

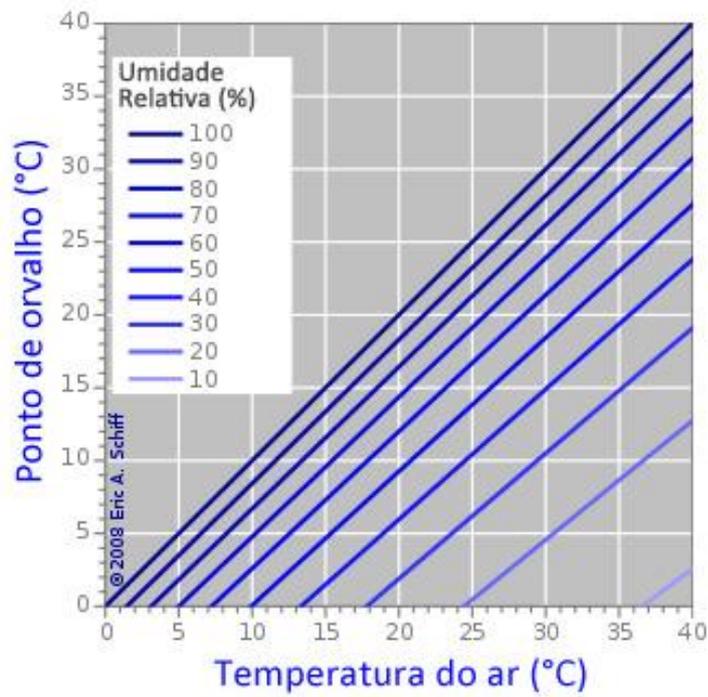


Figura 2.1 – Nomograma de conversão para umidade relativa, temperatura ambiente e ponto de orvalho [5].

Tabela 2.1 – Métodos de medida de umidade [6]

Método/Elemento sensível	Faixa de leitura	Fabricantes
Mecânico (fio de cabelo)	0-100%	Lambrecht, Thies, Haenni, Jumo, Sato, Casella, Pékly et Richard
Condensação (ponto de orvalho)	-80 a 100 °C	General Eastern, Michell Instr., EG&G, E+H, MBW, Protimeter, Panametrics
Bulbo seco e bulbo úmido	10-100%	Lambrecht, Thies, Haenni, ASL, Jenway, Casella, Ultrakust, IMAG-DLO
Cloreto de lítio	-45 a 95 °C	Honeywell, Jumo, Lee Engineering, Siemens, Philips, Weiss
Polimérico (capacitivo)	0-100%	Vaisala, Rotronic, Testo, Hycal, Panametrics, Novasina, EE Elektronik, Chino, Lee Integer
Elétrico	0-100%	PCRC, General Eastern, Rotronic, Chino, Elmwood, Shinyei Kaisha
Condutividade térmica	0-130g/m ³	Shibaura Electronics Co. Ltd
Al ₂ O ₃ /Si	-80 a 20 °C	E+H, General Eastern, Panametrics, Michell Instr., MCM, Shaw
Pentóxido de fósforo	0.5-10000 ppm	Anacon, Beckman, Dupont
Oscilador a cristal	0.02-1000 ppm	Dupont
Absorbância de infravermelho	0 a 50 ppm	Siemens, H&B, ADC, Anacon, Kent, Horiba, Sieger, Beckman, Li-Cor
Reflectância de infravermelho	0.02-100%	Anacon, Infrared Engin., Moisture Systems Corp., Pier Electronic, Zeltex, Bran & Luebbe, Bühler
Ressonância magnética nuclear	0.05-100%	Oxford Analytic Instr., Bruker
Moderação de nêutrons	>0.5%	Kay Ray, Berthold, Nuclear Ent.
Atenuação de micro-ondas	0-85%	Mütec, Scanpro, Kay Ray Inc., BFMRA
Reflectometria no domínio do tempo	0-100%	IMKO GmbH, Campbell Sci. Inc., Soil Moisture, Tektronix
Reflectometria no domínio da frequência	0-100%	ΔT Devices, IMAG-DLO, VITEL, Troxler

2.2 Mecanismo de detecção de umidade devido à condução protônica

Quase todas as cerâmicas adsorvem moléculas de água quando expostas à atmosfera que contém vapor de água com conseqüente redução da

resistividade elétrica devido à condução protônica de acordo com o mecanismo de Grotthuss, ilustrado na Figura 2.2, segundo o qual o próton se desloca de uma molécula de água para a próxima quando um campo elétrico é aplicado.

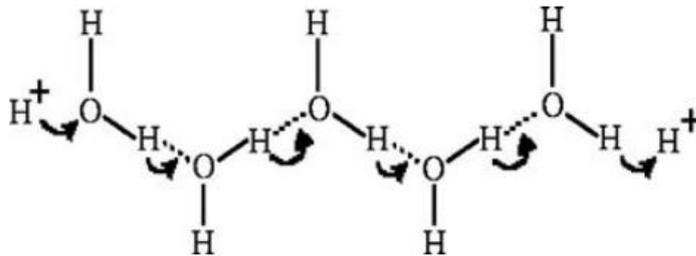


Figura 2.2 – Esquema ilustrativo do mecanismo de Grotthuss [7].

Chen [7] e Kotnala [8] descrevem muito bem o mecanismo de adsorção de umidade pela superfície de um óxido da forma transcrita a seguir. No primeiro estágio de adsorção a molécula de água é adsorvida quimicamente em uma posição ativada da superfície, Figura 2.3a, de acordo com a equação (2.1)



formando o complexo mostrado na Figura 2.3b que resulta num elevado campo eletrostático que prende o elétron liberado na reação (2.1). Subsequentemente, ocorre a transferência de um hidroxil para o metal vizinho, Figura 2.3c. Devido ao elevado campo eletrostático uma camada de moléculas de água fisicamente adsorvida é formada sobre a camada quimicamente adsorvida, Figura 2.3d. As moléculas de água da primeira camada fisicamente adsorvida não pode se mover livremente devido a restrição das duas ligações hidrogênio. Portanto, esta camada é imóvel e não há ligação hidrogênio entre as moléculas de água desta camada e, por consequência, não ocorre condução de prótons neste estágio de absorção, isto é, umidade muito baixa. Com aumento da umidade uma segunda camada de moléculas de água é formada sobre a primeira camada fisicamente adsorvida sendo a segunda camada menos ordenada que a primeira. Se a umidade continua aumentando mais camadas se formam e o ordenamento inicial desaparece gradualmente e prótons passam a ter mais e

mais liberdade para se mover na água condensada de acordo com o mecanismo de Grotthuss. A Figura 2.4 ilustra a estrutura multi camada de água condensada. A água das camadas fisicamente adsorvidas se dissocia formando H_3O^+ por causa do alto campo eletrostático na camada quimicamente adsorvida. O processo de geração dos prótons livres a partir da segunda camada fisicamente adsorvida é descrito pelas equações (2.2) e (2.3). Primeiro ocorre a formação do íon H_3O^- com posterior formação do próton.



Portanto, a partir da segunda camada fisicamente adsorvida é que inicia a condução protônica e esta é a razão pela qual que materiais que detectam umidade por este mecanismo não apresentam sensibilidade em umidade muito baixa.

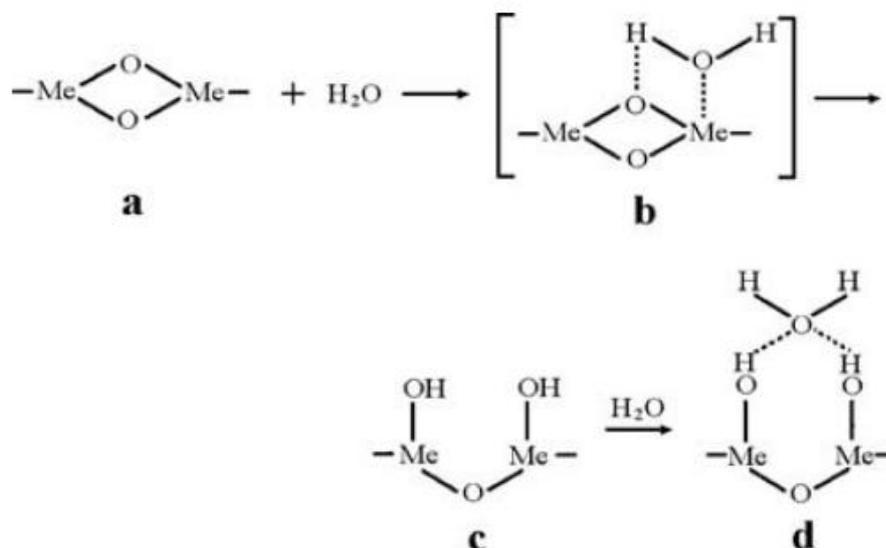


Figura 2.3 – Quatro estágios da adsorção [7].

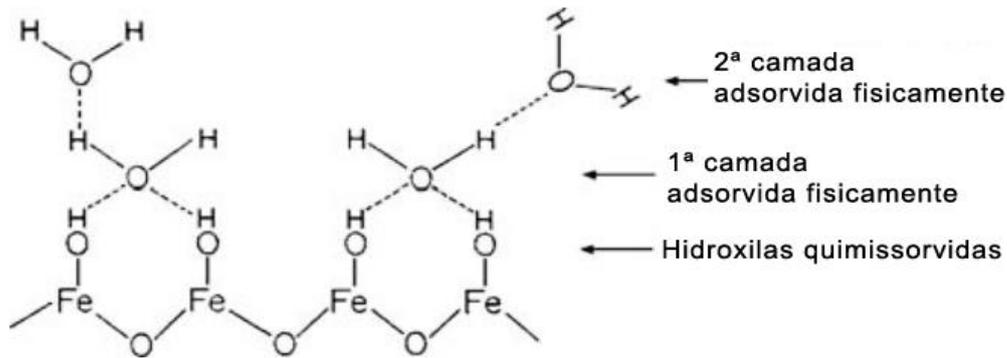


Figura 2.4 – Estrutura multicamadas da água condensada [7].

Além do mecanismo descrito acima a condensação do vapor de água pode ocorrer mesmo em baixa umidade se na microestrutura houver poros de tamanho apropriado. A relação entre o tamanho crítico de poro e a umidade da atmosfera na qual ocorre a condensação é estabelecida pela equação de Kelvin, equação (2.4) [9],

$$r_K = \frac{2\gamma M}{\rho R T \ln(P_s/p)} \quad (2.4)$$

onde r_K é o raio de Kelvin, P é a pressão de vapor da água, P_s é a pressão de vapor da água na saturação, γ , ρ e M são tensão superficial ($72,75 \text{ dina cm}^{-1}$ a 20°C), densidade e peso molecular da água, respectivamente. A condensação da água ocorre em todos os poros com raio inferior à r_K para uma dada temperatura e pressão de vapor da água. Quanto menor o raio do poro ou mais baixa a temperatura mais fácil ocorre a condensação. De acordo com a equação de Kelvin, na temperatura ambiente a condensação do vapor de água começa em $\sim 15\%$ de umidade em poros de 20 \AA e continua até 1000 \AA para atmosfera saturada em água [10]. O elemento sensível deve ter, portanto, seção fina e conter grandes poros para reduzir o comprimento dos caminhos entre os poros onde o gás deve penetrar. Eletrodos cobrindo as superfícies devem ser porosos [11].

A Figura 2.5 mostra a relação entre o diâmetro do poro que resulta em condensação e a umidade relativa calculado para 20°C utilizando a equação (2.4).

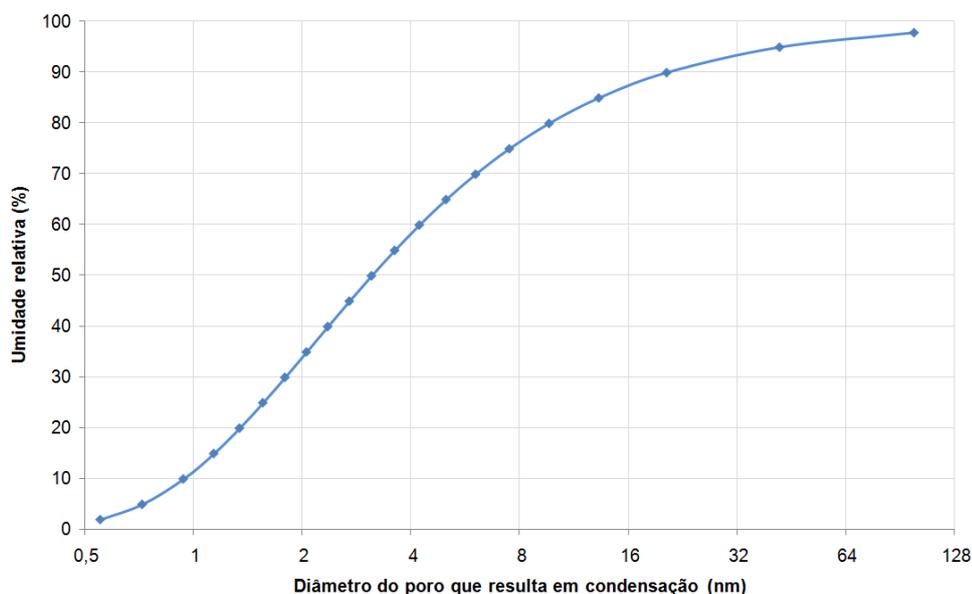


Figura 2.5 – Relação entre umidade relativa e diâmetro de poro que resulta em condensação, calculado com a equação (2.4) a 20 °C.

2.3 Materiais cerâmicos sensíveis à umidade e métodos de conformação do elemento sensível

Materiais cerâmicos sensíveis à umidade são investigados desde a década de 80 e vários artigos de revisão sobre o tema foram publicados [7,12-14]. Os materiais cerâmicos mais citados e investigados como sensores de umidade na forma de pastilhas cerâmicas e cujo mecanismo de detecção da umidade é a condução protônica destacam-se o $MgAl_2O_4$ [15-18], TiO_2 [19-21], $ZnCr_2O_4$ [22], $MgFe_2O_4$ [8,20,23] e perovskitas [24-27].

$MgAl_2O_4$ é um dos materiais cerâmicos mais usados como elemento sensível para sensores de umidade tanto em aplicações residenciais quanto industriais devido à sua precisão, reprodutibilidade e estabilidade a longo prazo [15]. As características sensíveis do $MgAl_2O_4$ estão relacionadas com propriedades microestruturais como área superficial, porosidade, distribuição de tamanho de poro e também com a geometria [28].

$MgAl_2O_4$ é um óxido misto cujas propriedades físicas situam-se entre as

do Al_2O_3 e do MgO , com ótima resistência à ambientes quimicamente hostis . Este sistema pertence à uma vasta família de óxidos tecnologicamente importantes e que possuem a estrutura espinélio. A estrutura cristalina do MgAl_2O_4 , mostrada na Figura 2.6, é formada por uma rede CFC de íons oxigênio (com parâmetro de rede de $8,08 \text{ \AA}$) com 32 íons de oxigênio por célula unitária a qual contém 64 interstícios tetraedrais e 32 octaedrais. No cristal natural os íons Mg^{+2} ocupam 8 interstícios tetraedrais e os íons Al^{+3} ocupam 16 interstícios octaedrais. No caso de cristais sintéticos, pares de cátions Mg^{+2} e Al^{+3} trocam posições provocando desordem na estrutura com geração de alta concentração de elétrons (Al^{+3} ocupando interstício de simetria tetraedral) e vacâncias (Mg^{+2} ocupando interstício de simetria octaedral). Além disso, MgAl_2O_4 apresenta desvio estequiométrico com excesso de Al^{+3} e com conseqüente presença de vacâncias nas posições do Mg^{+2} para manter a neutralidade elétrica.

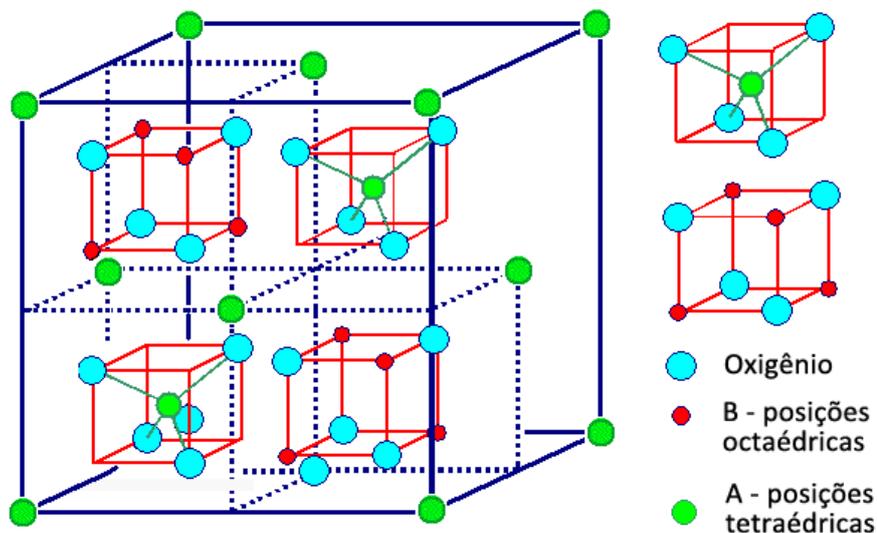


Figura 2.6 – Estrutura cristalina do espinélio (AB_2O_4) [29].

Como as propriedades físicas e químicas estão intimamente relacionadas com particularidades da estrutura cristalina, um estudo de modelagem computacional foi realizado para esclarecer as possíveis trocas de posições tetraedrais e octaedrais como também investigar o efeito de várias impurezas sobre a agregação de defeitos pontuais em MgAl_2O_4 . Foi determinado que impurezas trivalentes (como p. ex. Cr^{+3} , Mn^{+3} e Co^{+3} , no

presente trabalho foi usado Mn) ocupam preferencialmente posições octaédricas e que a possibilidade de formação de defeitos com carga nula (2 íons Al^{+3} substituindo 2 íons Mg^{+2} próximo de uma vacância de Mg^{+2}) aumenta quando os 2 íons de Al^{+3} deste defeito é substituído por impurezas trivalentes de raio iônico maior. Como verificado por Crochemore, usando Mn^{+3} , a sinterabilidade melhora quando ocorrem essas substituições, reduzindo a temperatura de sinterização [30]. A redução da temperatura é importante na fabricação de sensores cerâmicos, pois além de reduzir o custo de produção visto que o espinélio puro só é sinterizável em temperaturas bastante altas, entre 1550 e 1650 °C [31], exigindo fornos especiais e maior consumo de energia, a obtenção de microestrutura porosa, de elevada área específica e resistência mecânica adequada à aplicação é bastante facilitada.

A geometria do sensor, na forma monolítica (pastilhas) ou filme, influencia fortemente o desempenho do material como sensor de umidade. Geralmente, a sensibilidade é maior na monolítica que nos filmes onde a presença de poros capilares é praticamente inexistente e, portanto, a condensação do vapor de água no filme não é privilegiada [28,32]. Porém, alguns artigos publicados nos últimos dez anos sobre sensor de umidade de condução protônica utilizaram a forma de filmes sendo que os filmes espessos preparados por suspensões cerâmicas pelas técnicas de serigrafia e *spin coating* apresentam características adequadas tais como sensibilidade em largo intervalo de umidade, reprodutibilidade e tempo de resposta rápido tanto na absorção como na dessorção [33-36].

Apenas um trabalho utilizando colagem de fita como processo de conformação para obtenção de elementos sensíveis à umidade foi encontrado na literatura utilizando $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ [20]. Contudo o tempo de resposta dos sensores obtidos foi o maior já encontrado na literatura (7 min na adsorção e 9 min na dessorção) e a faixa de umidade detectada foi limitada. Porém os autores mostram a viabilidade da técnica e mencionam a necessidade de otimização da microestrutura para melhoria das características do sensor.

A literatura recente apresenta várias publicações sobre a utilização de

nanofibras cerâmicas preparadas por *electrospinning* para uso em sensores de umidade. Xia et al. propôs o uso de nanofibras da perovskita $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, com boa sensibilidade na faixa de 15 a 95% [13]. Jamil estudou a alta sensibilidade de nanofibras de titânia com óxido de zinco para a faixa de 40 a 90% de umidade [14]; Su et al. mostrou que fibras de zircônia com fibras de titânia apresentam boas características sensíveis para umidade entre 11 e 97% com pouca influência da temperatura [15]; Wang demonstrou que nanofibras de titanato de bário apresentam boa sensibilidade de umidade utilizando corrente contínua [16]; Horzum utilizou nanofibras de óxido de zinco e obteve tempos de resposta mais baixos encontrados, em torno de 1 segundo [17]. Devido a geometria e relação volume/superfície, o tempo de resposta das nanofibras são baixos comparado a outros processos de conformação, ficando abaixo de 25 segundos para uma variação de 90% de umidade.

A Tabela A.1, no Apêndice A, reúne diversas publicações dos últimos 20 anos sobre óxidos metálicos sensíveis à umidade devido à condução protônica e preparados por prensagem e na forma de filmes utilizando suspensões cerâmicas (*silk screen, spin coating*) e utilizando nanofibras preparadas por *electrospinning*. A tabela mostra também a faixa de detecção e o tempo de resposta. Apesar do mecanismo de detecção da umidade ser o mesmo em todos os materiais (condução protônica) observa-se uma grande dispersão tanto na faixa de umidade em que o material é sensível como no tempo de resposta o que é explicado pelas diferentes microestruturas geradas em cada processo de conformação.

No campo de sensores de umidade há atualmente uma tendência para elementos integráveis, como filmes finos, depositados diretamente no chip de silício como da suíça Sensirion [37]; filmes finos de alumina porosa polarizados anodicamente de Juhász & Mizsei [38], entre outros óxidos; sensor CMOS de Qiu et al. [39]. Apesar das vantagens de miniaturização, redução de componentes externos e melhor imunidade a ruídos, pois o sensor está próximo e diretamente ligado a um circuito condicionador de sinal, há a necessidade de uma indústria completa de semicondutores para a produção,

inexistente no Brasil. Além disso, a resistência para altas temperaturas não é contemplada pela tecnologia de integração, devido à limitação térmica dos circuitos integrados no silício, em torno de 125 °C para dispositivos comuns. Pode-se chegar a 150 °C em dispositivos fabricados com métodos especiais, e mais caros, normalmente de uso restrito a fins militares e aeroespaciais.

A Tabela 2.2 compara alguns artigos da literatura sobre sensores de umidade utilizando $MgAl_2O_4$ como material do elemento sensível do tipo resistivo. Uvarova [18] utilizou mistura de óxidos simples, Cambaz [16] utilizou mistura de óxidos com Na como aditivo, Laobuthee [17] optou por um processo patenteado denominado *Oxide One Pot Synthesis*, OOPS, e o quarto, de Wang [15], usou o método citrato e apresentou a menor faixa de, de 40 a 100. Com relação à temperatura de sinterização, todos ficaram em torno de 1100 a 1450 °C e entre 2 e 8 horas de patamar.

Tabela 2.2 – Sensores de umidade utilizando $MgAl_2O_4$ como material do elemento sensível.

Ano	Autor	Método	Sinterização Temp. (°C) Tempo (h)	Tipo	Faixa de Detecção: Mín Máx	Tempo de Resposta/ Recuperação (s)	Tempe- ratura de Teste (°C)	Processo de conformação
1997	Uvarova [18]	Mistura de óxidos	1200-1400°C	Resistivo	10 a 98%	N/D	N/D	Prensagem isostática
2004	Cambaz [16]	Mistura de óxidos com adição de Na (9%)	1200°C 2h	Resistivo	21 a 98%	N/D	23	Prensagem uniaxial
2000	Laobuthee [17]	OOPS (Oxide One Pot Synthesis) [40]	1100-1300°C 2-8h	Resistivo	4 a 90%	2-3 s	40	Prensagem uniaxial
2009	Wang [15]	Método citrato [41]	1200-1450°C 2-4h	Resistivo	40 a 100%	N/D	50 a 80	Prensagem uniaxial

2.4 Aplicações dos sensores de umidade

Em 1970 a Figaro Engineering Inc. fabricou e comercializou o primeiro dispositivo sensor de gás com óxido metálico; nos anos 90 a Sensirion foi a

primeira a oferecer tanto o sensor de umidade quanto a interface eletrônica já calibrada. Desde então uma grande variedade de sensores vem sendo desenvolvidos embora a participação de sensores de óxido metálico no mercado ainda seja baixa, em torno de 2% (dados de 2007), incluídas as sondas lambda (sensores de oxigênio) [37,42].

Nos últimos anos uma classe de sensores voltados à monitoração ambiental/industrial tem ganhado espaço no cenário mundial: unidades pequenas, com baixo custo e consumo energético, reduzida manutenção e capacidade de enviar informações remotamente têm sido utilizadas para a criação de Wireless Sensor Network (WSN), ou rede de sensores sem fio, permitindo a interligação e monitoramento de grandes áreas (dezenas a milhares de sensores) com pouca ou nenhuma infraestrutura [43]. A manutenção é um dos itens mais importantes quando se fala em WSN, pois é preciso garantir que a resposta das superfícies do elemento permaneça constante e na prática é a característica mais difícil de atingir. No caso dos sensores de umidade, durante um período de tempo as moléculas adsorvidas são ativadas termicamente para sítios de menor energia e a resposta à mudança de umidade se torna lenta ou é permanentemente alterada. Além disso, moléculas outras que não a água podem ser adsorvidas com o decorrer do tempo modificando a resposta à presença de umidade. Uma das soluções mais efetivas para esse problema é, periodicamente, aquecer o sensor a temperaturas de 400°C, assim a superfície é restaurada a estados reprodutíveis. Uma das vantagens das cerâmicas sobre os orgânicos é que podem ser repetidamente recondicionadas desta forma [11].

Além dos usos comuns de monitoração ambiental e controle de umidade de processos industriais, há específicos como, por exemplo, a detecção de vazamento em reatores resfriados à água, indicado por Lee [44]. Segundo o autor, que utilizou $MgCr_2O_4-TiO_2$, a vantagem desse material é sua imunidade à radiação gama quanto à sensibilidade. Outro exemplo é verificação da umidade em células de combustível a hidrogênio, tipo PEM, onde umidade elevada garante alto rendimento e eficiência elevada [45]. Ambos os casos na

área de controle de geração e conversão de energia, tópico atual e estratégico, mostrando que há campos que demandam materiais e características específicas de trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

A Tabela 3.1 mostra as matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Tabela 3.1 – Matérias-primas e fornecedores

Matéria-prima	Fabricante
Óxido de magnésio	Synth
Óxido de alumínio (A-1000)	Alcoa
Nitrato de manganês II hidratado	Sigma-Aldrich
Negro de fumo	Cabot Corporation
Polialquilenol Glicol U-COM (Plastificante)	Dow Chemical
Poli Vinil Butiral (PVB) (ligante)	Solutia
Trietilenoglicol di-etilhexanoato S-2075 (Plastificante)	Solutia
Xilol	Synth
Etanol	Synth
Isopropanol	Synth

3.2 Preparação e caracterização dos pós e formulações investigadas como sensor de umidade

O preparo adequado do pó a ser utilizado no processo de conformação é de grande importância para a obtenção de produtos homogêneos e com as características esperadas. Neste trabalho óxidos de alumínio e magnésio na proporção estequiométrica para a formação do espinélio $MgAl_2O_4$ e 4% em mol de Mn introduzido na forma de nitrato de manganês III hidratado foram misturados mecanicamente em álcool isopropílico em moinho vibratório. Após 6 horas de moagem a suspensão foi seca sob agitação para evitar separação dos componentes, o pó resultante foi calcinado em diversas temperaturas, moído em álcool isopropílico com 2% em peso de PVB em moinho vibratório

durante 40 minutos. Em seguida foi seco, desaglomerado em malha de nylon e estocado para ser utilizado no preparado das suspensões utilizadas no processo de conformação dos elementos sensíveis por colagem de fita. Cada temperatura de calcinação gerou um pó específico a ser esclarecido adiante. A Figura 3.1 mostra um fluxograma da etapa de preparação do pó.

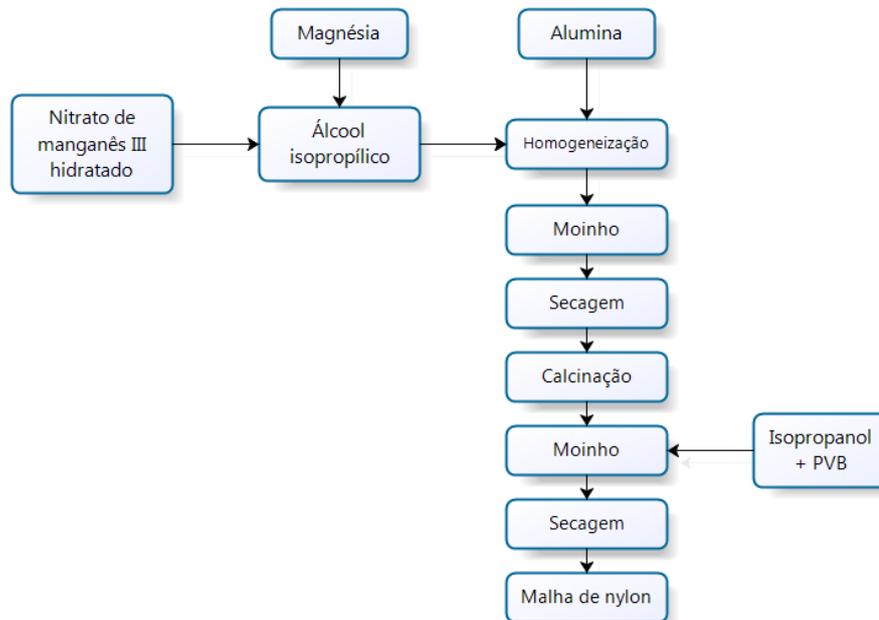


Figura 3.1 – Preparação do pó via mistura mecânica.

Desde que o elemento sensível à umidade deve ser poroso após sinterização, para favorecer a manutenção de poros utilizou-se de duas estratégias: 1) adição de negro de fumo na suspensão cerâmica de colagem [46]; 2) diminuição da reatividade da mistura de óxidos através de aumento da temperatura da calcinação do pó, mencionada anteriormente. Foram realizadas calcinações a 800, 1000, 1100 e 1200°C, com o objetivo de controlar a reatividade dos pós por meio do avanço da reação de conversão em espinélio. Os pós calcinados foram caracterizados usando um difratômetro de raios X, modelo D5000 da Siemens, para acompanhamento da formação de espinélio.

Com base nos difratogramas várias misturas de frações calcinadas em diferentes temperaturas foram preparadas e avaliadas a porosidade após sinterização. As formulações mostradas na Tabela 3.2 foram selecionadas para

o desenvolvimento do protótipo. As justificativas para a escolha serão apresentadas no item 4.

Tabela 3.2 – Formulações testadas de acordo com a fração da mistura de óxidos calcinada em 800 e 1200 °C.

Formulação	% calcinado a 800 °C	% calcinado a 1200 °C	% negro de fumo
A	100	0	0,5
B	50	50	0,5
C	25	75	0,5

3.3 Conformação por colagem de fita

O processo de conformação escolhido foi o de colagem de fita devido ao custo relativamente baixo e possibilidade de ótimo controle das características dimensionais para conformação de folhas cerâmicas com grande área e pequena espessura, como é o caso dos sensores de umidade. O método, inspirado na indústria de tintas e filmes poliméricos, consiste na deposição de um filme de suspensão cerâmica onde a espessura é controlada por um dispositivo conhecido como “doctor blade” – uma lâmina com a altura regulada por micrômetros, que controla a vazão da suspensão cerâmica. A deposição é feita sobre uma fita polimérica (no caso, de Mylar) que é puxada sob o conjunto do doctor blade e o reservatório de suspensão cerâmica, numa taxa constante e controlada, Figura 3.2. A Figura 3.3 mostra um desenho completo do aparelho de colagem de fita. De acordo com a literatura, esse método permite a confecção de filmes com espessura entre 12 μm e 3 mm [47]. Nesta dissertação os filmes espessos foram preparados com espessuras entre 650 e 750 μm .

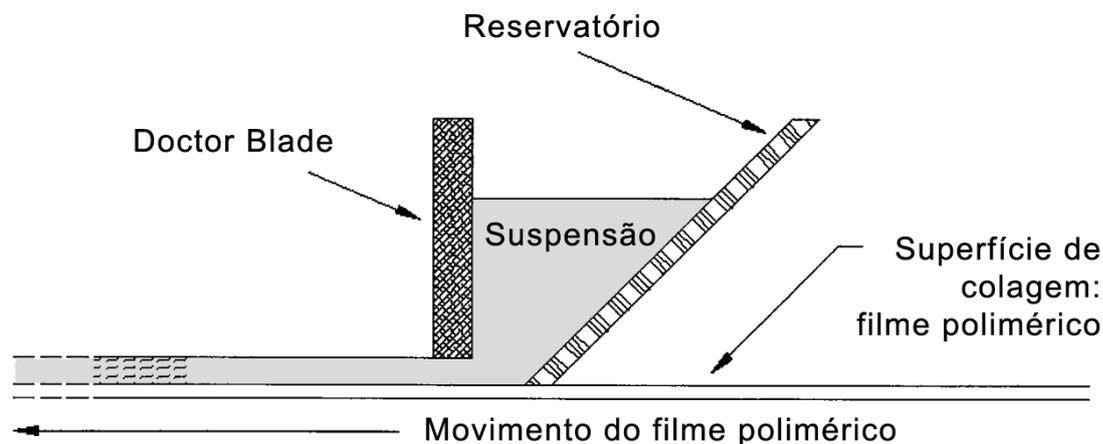


Figura 3.2 – Esquema ilustrativo do doctor blade [47].

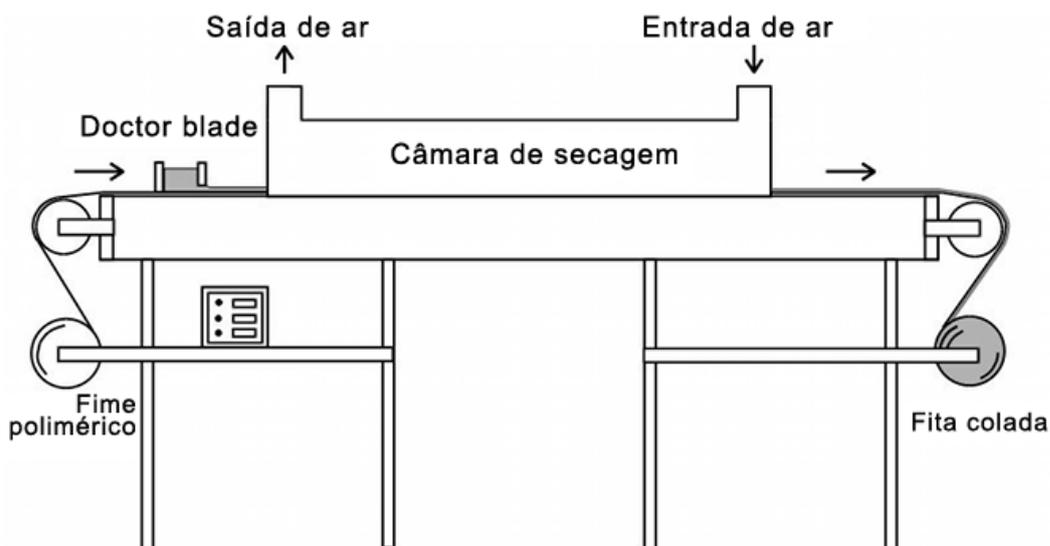


Figura 3.3 – Esquema ilustrativo do processo de colagem de fita [48].

A formulação das suspensões cerâmicas e a metodologia de preparo foram baseadas em resultados de trabalho anterior realizado no grupo [49]. As suspensões cerâmicas utilizadas para a colagem nesta dissertação foram formuladas com ligantes, plastificantes e solventes orgânicos. Verificou-se que a uniformidade da fita colada depende do controle da viscosidade da suspensão cerâmica que deve ser >1000 mPa·s. A viscosidade adequada foi obtida através da gradual evaporação dos solventes sob agitação e acompanhada por medidas sucessivas em viscosímetro cone-placa (Haake

VT550 com base PK-100).

A colagem foi realizada no equipamento *Tape Casting Machine TTC-1200* (Richard E. Mistler, Inc.) em leito de colagem levemente aquecido (40~45 °C) e fluxo de ar quente sobre a superfície, favorecendo a rápida saída de solventes da fita. A velocidade da fita polimérica foi de 0,2 m·min⁻¹.

Após completa secagem da fita peças quadradas de 3 cm de lado foram cortadas com bisturi cirúrgico, mostrados na Figura 3.4a. Estes foram empilhados e prensados a 65 °C simulando uma laminação, Figura 3.4b. Esta etapa é importante para: a) homogeneizar e padronizar espessura; b) eliminar possíveis defeitos de secagem principalmente os relacionados com o gradiente de retração de secagem que levam ao empenamento da peça durante a queima.

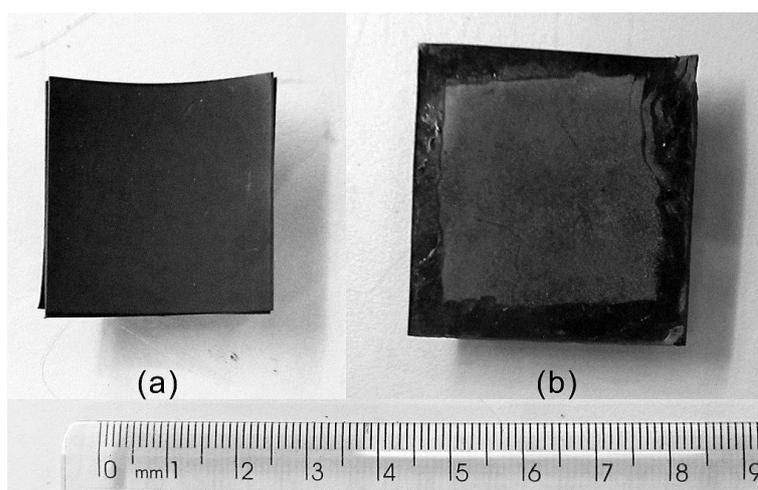


Figura 3.4 – Foto mostrando aspecto da fita cortada (a) antes da prensagem a quente e (b) após a prensagem.

A Figura 3.5 mostra um fluxograma completo da preparação da amostra por colagem desde a preparação da suspensão até a obtenção da amostra verde.

Após a prensagem, durante a qual ocorre escoamento da peça, amostras definitivas foram novamente cortadas em tamanhos padronizados, 35 x 5 mm e 15 x 10 mm. As amostras maiores foram utilizadas para a

caracterização elétrica de cada composição e as menores para uso no protótipo, mostradas na Figura 3.6a e na Figura 3.6b, respectivamente. A Figura 3.7 mostra amostras de 35 x 5 x 1 mm já cortadas e sobre a base de queima, prontas para o processo de sinterização.

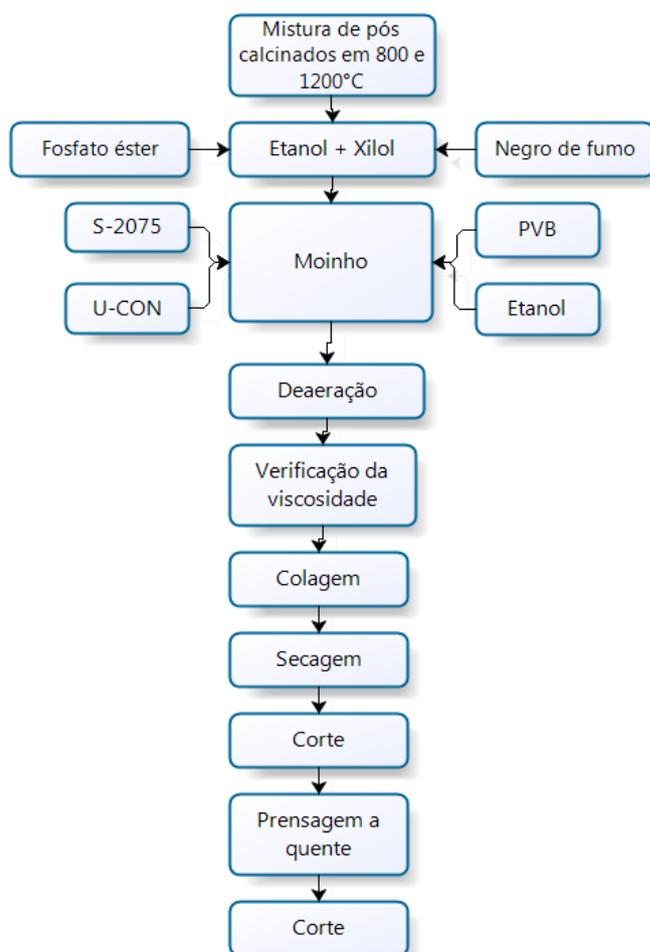


Figura 3.5 – Fluxograma do processo de colagem de fita.



Figura 3.6 – Padrões de eletrodos: a) 4 faixas para as amostras de 35 x 5 mm para testes de resistência em 4 pontos e para ensaios de impedância e b) eletrodos interdigitados para o protótipo.

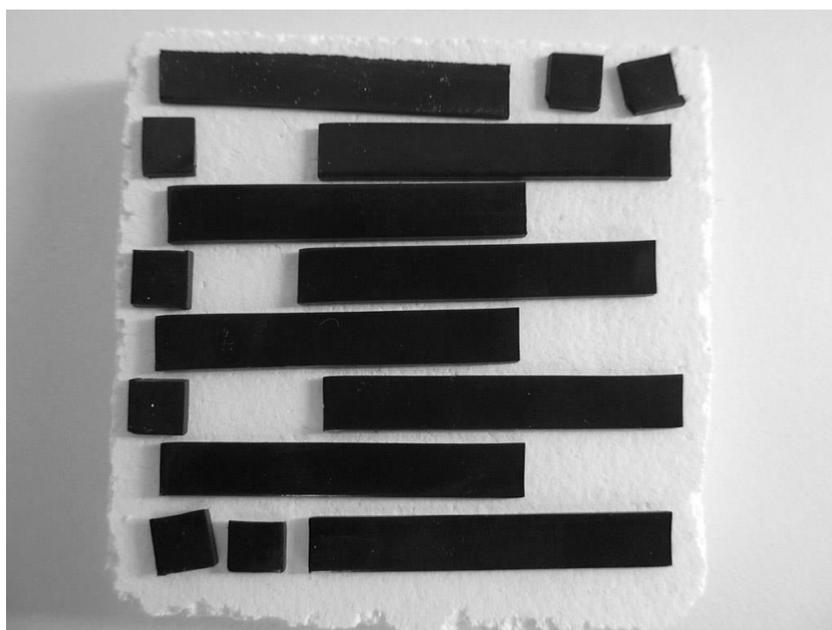


Figura 3.7 – Amostras prontas para serem submetidas à sinterização.

3.3.1 Sinterização

Na sequência, grupos de peças de cada uma das 3 formulações foram sinterizadas em 4 temperaturas diferentes de patamar: a) 1350; b) 1400; c) 1450; e d) 1500 °C. As taxas de aquecimento começavam em 50 °C·h⁻¹ até 500 °C, onde permaneciam por 30 minutos; seguiam a 300 °C·h⁻¹ até a

temperatura de patamar, permanecendo por 2 horas; finalmente resfriavam a $500\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. A curva de sinterização para patamar de $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ é mostrada na Figura 3.8.

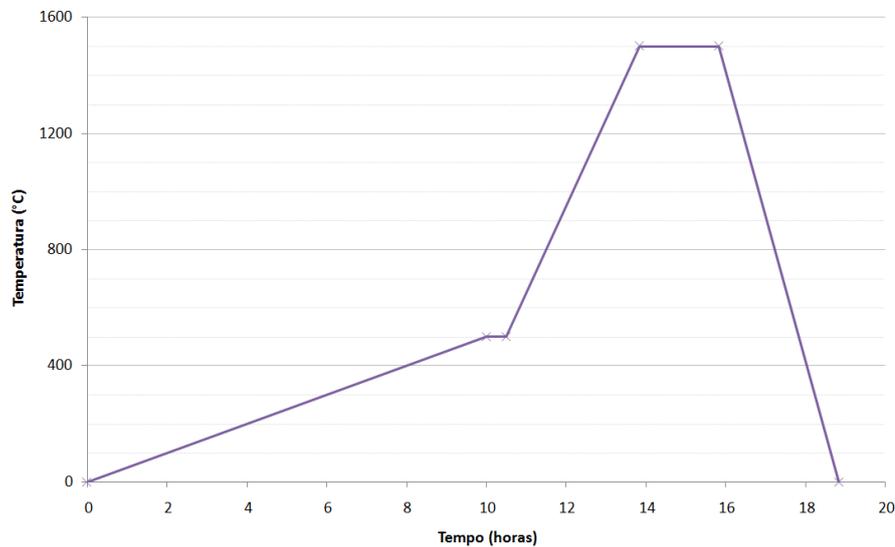


Figura 3.8 – Programa de queima para amostras sinterizadas a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.2 Aplicação de eletrodos

Após a sinterização, as peças receberam a pintura dos eletrodos de prata e queimados em $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos. Foram utilizados dois padrões de eletrodos, ilustrados na Figura 3.6: em (a) o padrão de faixas paralelas utilizado para o ensaio de resistência em 4 pontos e para a espectroscopia de impedância e, em (b), o padrão de eletrodos interdigitados utilizado no protótipo.

3.4 Caracterização dos elementos sensíveis

Os corpos sinterizados foram caracterizados pelas seguintes técnicas: porosimetria por intrusão de mercúrio (porosímetro da American Instrument Company modelo N^o 5-7118), densidade pelo método de Arquimedes (balança

Mettler-Toledo AX204), microscopia eletrônica de varredura de superfície de fratura (microscópio Philips XL-30 FEG) e caracterização elétrica.

A caracterização elétrica foi realizada através de três tipos de ensaio: **a)** espectroscopia de impedância utilizando analisador de impedância HP 4192A LF, **b)** medida da resistência elétrica em corrente contínua pela técnica de quatro pontos utilizando multímetro HP 3457A e **c)** tempo de resposta com variação brusca de umidade utilizando o mesmo multímetro. Os três ensaios foram realizados com o auxílio de dois dispositivos desenvolvidos por Crochemore [30]: o porta amostras mostrado na Figura 3.9, e a câmara onde era injetada atmosfera com a umidade desejada criada pela mistura de ar seco e ar úmido, através do controle dos dois fluxos, antes de ser enviada para o porta amostra. A umidade da atmosfera desta câmara foi controlada pelo sensor de referência Vaisala HMM213, mostrado na Figura 3.10. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente constante de 23 °C. Como fluxo seco foi utilizado Ar Sintético 5.0 da White-Martins e como fluxo úmido de ar comprimido borbulhado em água destilada. O sistema montado é mostrado na Figura 3.11.

As medidas de tempo de resposta foram feitas da seguinte forma: inicialmente as válvulas de entrada e saída do porta amostra eram fechadas. Estabilizava-se a atmosfera na câmara de mistura do ar seco e ar úmido, que contém o sensor de referência, e em seguida abria-se a comunicação entre a câmara de mistura e o porta amostra. A resistência da amostra sofria variação brusca de sua resistência em função da variação de umidade sofrida. Os valores da resistência foram medidos a cada 10 segundos até a estabilização da resistência.



Figura 3.9 – Foto do porta amostras.



Figura 3.10 – Foto do sensor de referência (Vaisala HM213), acima, e a câmara onde é inserido, abaixo.

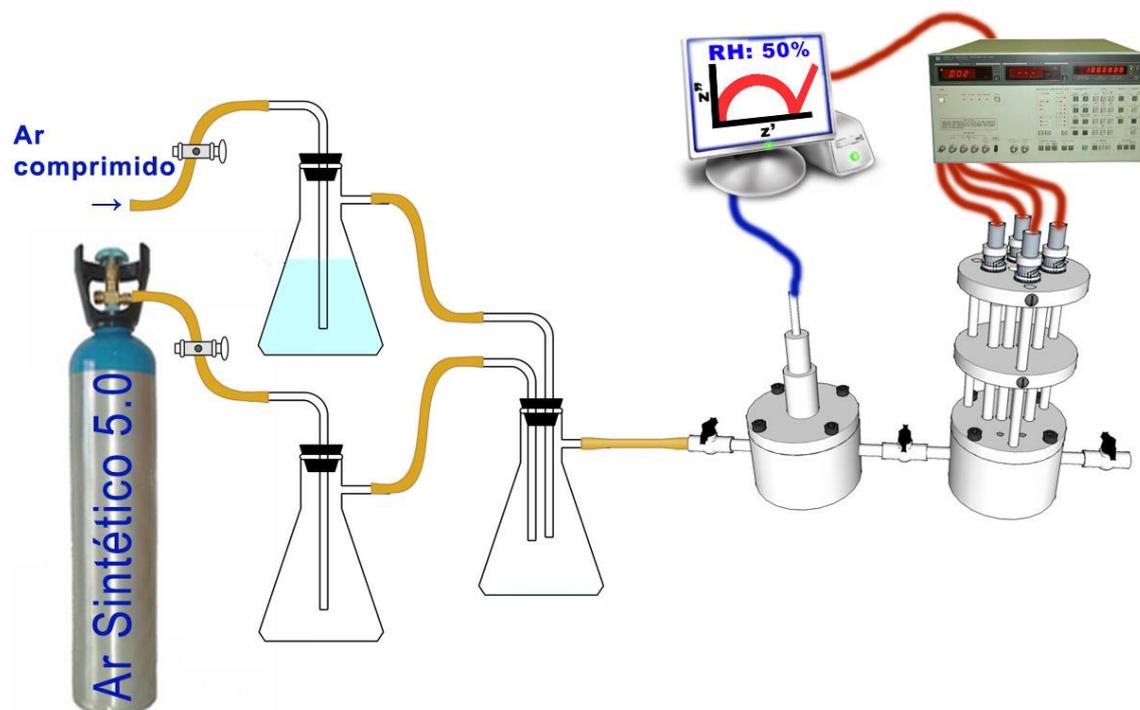


Figura 3.11 – Esquema de montagem do sistema utilizado nas medidas.

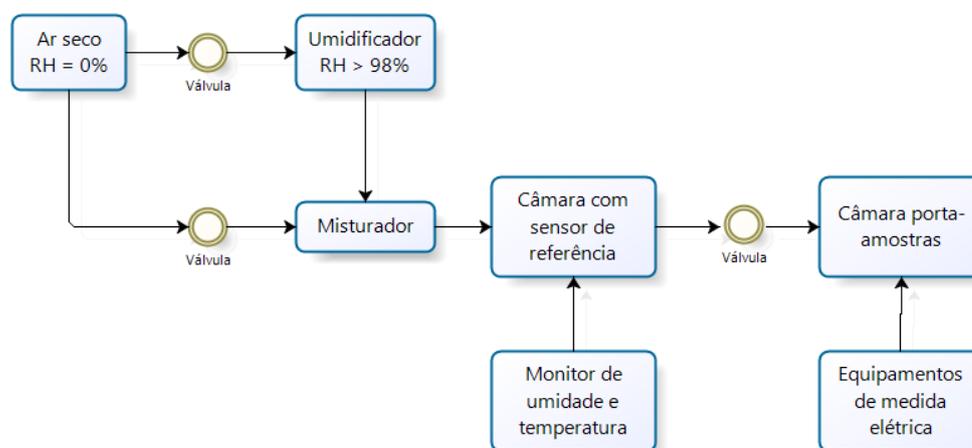


Figura 3.12 – Fluxograma do método de caracterização elétrica sob atmosfera com umidade controlada.

3.5 Condicionamento do sinal

O condicionamento do sinal foi realizado utilizando meia ponte de

Wheatstone, com a saída conectada a um amplificador operacional configurado no modo buffer de tensão de forma a realizar o casamento de impedâncias entre o elemento sensível e o circuito conversor analógico-digital do microcontrolador [50-52].

3.6 Placa eletrônica

Devido a necessidade de versatilidade, possibilidades de expansão e conexão com sistemas diversos, baixo custo, facilidade de implementação e rendimento energético, optou-se por utilizar um microcontrolador. Por questões de mercado e disponibilidade a família *PIC*, da fabricante americana Microchip, foi escolhida, especificamente o modelo *PIC18F14K50* (principais características e diagrama de blocos mostrados no ANEXO A), com custo aproximado de US\$ 2,80 a unidade (cotado no início de 2012).

No primeiro estágio os testes do circuito eletrônico foram realizados em software de simulação eletrônica, Proteus ISIS da Labcenter Electronics Inc., que possui uma versão gratuita simplificada (a licença da versão paga foi orçada em US\$ 3.576 no início de 2012). Na sequência passou-se o circuito para um *proto-board* (placa de padrão de testes) e, após os testes, seguiu-se o desenho, confecção e ataque de placa de cobre. Para o desenho da placa foi utilizado o software ExpressPCB CAD 7.0.2 disponibilizado gratuitamente no site da empresa ExpressPCB.

3.7 Software embarcado

O sistema eletrônico, por ser programável, é dependente de um software embarcado, também chamado de “*firmware*”, que é previamente gravado no microcontrolador (*MCU*) utilizando um gravador apropriado. No caso foi utilizado um gravador *USB* Microchip modelo *PICKit 2*, cotado em US\$ 50 no início de 2012. O “*firmware*” contém todas as instruções necessárias para que

o *MCU* faça a coleta de informações dos sensores, as converta de acordo com regras pré-determinadas pelo desenvolvedor e as transmita no formato apropriado conforme determinado no algoritmo.

Para esta trabalho utilizou-se da linguagem C, criada em 1972 no Bell Labs e portanto bastante consolidada, trata-se também de linguagem dita de alto nível, ou seja, é uma linguagem de programação cujas estruturas são próximas àquelas da linguagem humana e, ao mesmo tempo, tem regras claramente definidas, permitindo a geração de um código de máquina preciso. Este código é gerado por um programa denominado compilador, que converte as instruções de alto nível para linguagem de máquina. Outra vantagem das chamadas linguagens de alto nível é o alto grau de portabilidade, o programa criado pode, teoricamente, ser utilizado para gerar linguagem de máquina para outros microcontroladores, inclusive de outras famílias [53].

Dentro das opções disponíveis de compiladores, optou-se pelo mikroC PRO for PIC 4.15 por ser disponibilizado gratuitamente para testes pela mikroElektronika Associates, empresa sérvia consolidada com 15 anos no ramo de suporte a microcontroladores, produzindo desde hardware, na forma de placas de desenvolvimento, softwares compiladores e amplo material bibliográfico para as mais diversas famílias de microcontroladores e linguagens de programação. Para uso comercial do software o custo de aquisição da licença de uso é consideravelmente baixo, cotado no início de 2012 em US\$ 249.

3.8 Montagem do sensor

Após a obtenção do elemento sensível cerâmico, o conjunto do sensor foi montado como indicado na Figura 3.13.

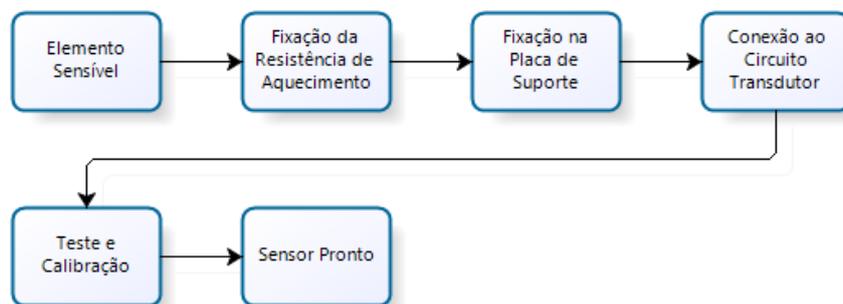


Figura 3.13 – Fluxograma da montagem do sensor.

No circuito transdutor, um microcontrolador programável foi responsável pela aquisição de dados e conversão das medidas brutas em dados facilmente lidos por outros aparelhos e sistemas eletrônicos ou mostrados em um display alfanumérico para leitura imediata. Um fluxograma simplificado do software é mostrado na Figura 3.14.

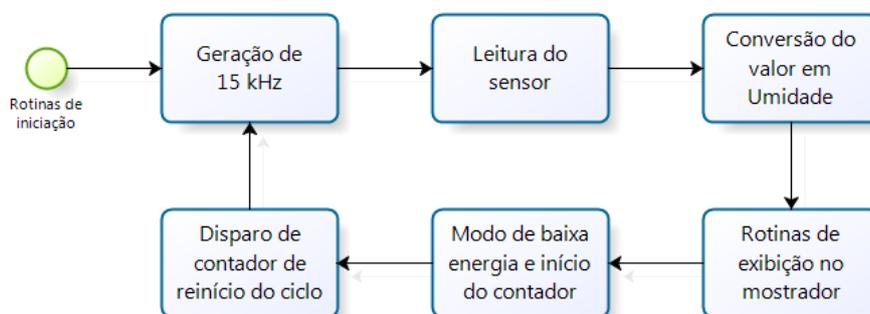


Figura 3.14 – Fluxograma simplificado do software do microcontrolador que acompanha o sensor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente serão apresentados os resultados relativos ao desenvolvimento da cerâmica porosa e posteriormente os resultados relativos ao protótipo que foi montado com a cerâmica que apresentou características adequadas para ser utilizada como o elemento sensível à umidade no protótipo de sensor de umidade.

4.1 Desenvolvimento da cerâmica porosa pela técnica de colagem de fita

4.1.1 Distribuição do tamanho de partículas e fases cristalinas após calcinação

Inicialmente foi realizado um acompanhamento da formação da fase espinélio $MgAl_2O_4$ em função da temperatura a partir da mistura dos reagentes MgO , Al_2O_3 e $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Esta temperatura depende das características das matérias, principalmente o tamanho de partícula, e do grau de mistura.

Para medir a distribuição do tamanho de partículas pela técnica de sedimentação (Sedigraph 5100) uma suspensão da mistura $MgO-Al_2O_3$ foi preparada em moinho vibratório nas mesmas condições de preparo da suspensão para colagem das fitas. A medida do tamanho de partículas da suspensão contendo dois óxidos diferentes pela técnica de sedimentação foi adotada para simular a condição de preparo da suspensão para colagem de fita, porém é necessário destacar que este procedimento só é válido quando as densidades real dos dois óxidos são similares como ocorre com o MgO e o Al_2O_3 sendo 3,6 e 3,9, respectivamente. A distribuição de tamanho de partículas com diâmetro médio de 0,6 μm é mostrada na Figura 4.1.

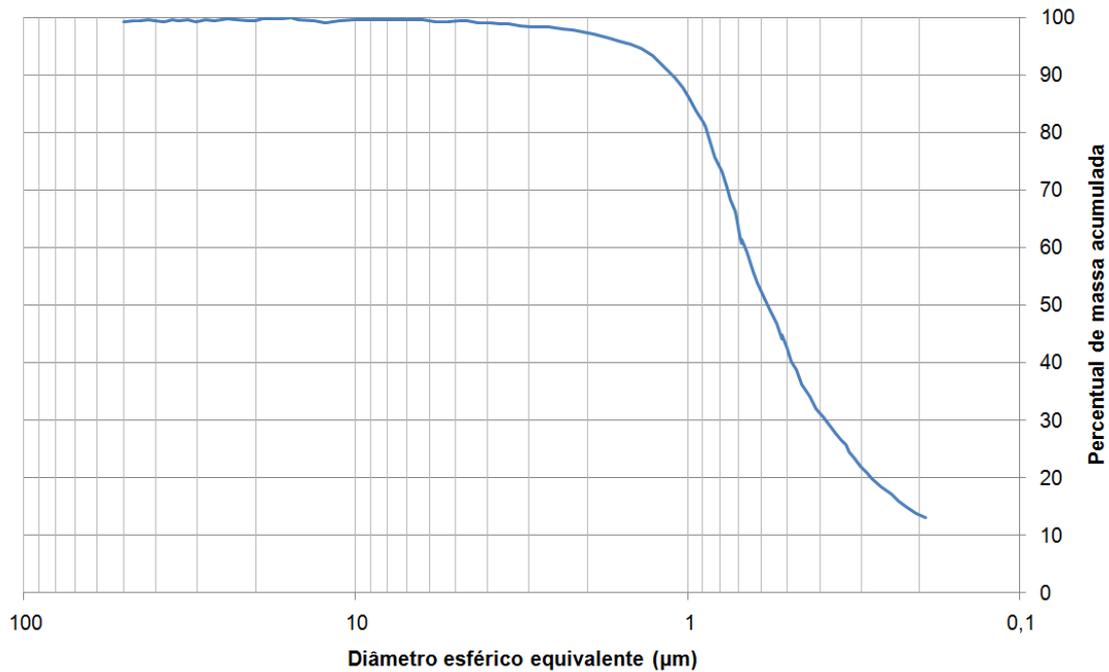


Figura 4.1 – Distribuição de tamanho de partículas da mistura Al₂O₃-MgO.

A mistura dos reagentes MgO, Al₂O₃ e Mn(NO₃)₂·4H₂O foi calcinada em várias temperaturas e, através da difração de raios X, foi realizado o acompanhamento da formação da fase MgAl₂O₄. A Figura 4.2 mostra os difratogramas de pós calcinados em várias temperaturas onde é observado que o pó calcinado a 800 °C continua uma mistura de MgO e Al₂O₃ e a fase espinélio aumenta gradualmente com o aumento da temperatura de calcinação sendo a única fase detectada após calcinação a 1350 °C.

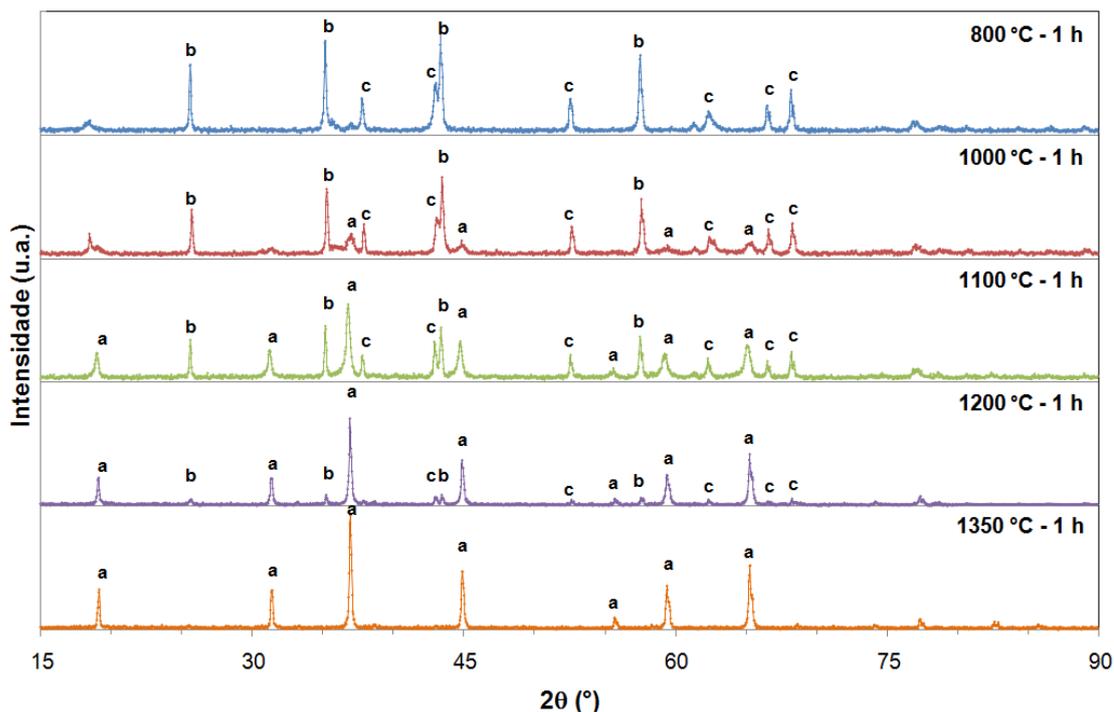


Figura 4.2 – Difratoograma de raios X do pó obtido por mistura de óxidos calcinado em várias temperaturas indicando o progresso de conversão dos óxidos MgO e Al₂O₃ em espinélio, onde os picos identificados correspondem a: (a) MgAl₂O₄; (b) MgO; e (c) Al₂O₃.

4.1.2 Obtenção de placas por colagem de fita e sinterização

Tão importante quanto a formação da fase espinélio a porosidade aberta na peça sinterizada deve ser maior que 35% para garantir boa sensibilidade na detecção da umidade [54]. Para garantir a presença de elevada porosidade e obter resistência mecânica apropriada para manuseio e uso da peça porosa no sensor, nesta dissertação foram adotadas duas estratégias no processamento cerâmico: 1) adição de negro de fumo na suspensão cerâmica utilizada para a colagem da fita [46]; 2) diminuição da reatividade do pó através de calcinação antes de preparar a suspensão de colagem. Baseando-se nos difratogramas da Figura 4.2, foram escolhidos o pó calcinado a 800 °C, para atuar como uma fração reativa, e a 1200 °C, para atuar como uma fração pouco reativa. Misturas com proporções diferentes desses pós foram preparadas cujas

formulações estão apresentadas na Tabela 3.2.

Suspensões das formulações A, B e C (Tabela 3.2) foram preparadas e fitas coladas conforme já descrito no capítulo anterior. A Figura 4.3 mostra uma fita recém colada. Amostras foram cortadas de fitas das diferentes formulações e sinterizadas a partir de 1350 °C, temperatura onde foi detectada apenas fase espinélio na difração de raios X, Figura 4.2.

Nas Figura 4.4 e Figura 4.5 são mostrados o comportamento da densidade e da porosidade aberta de amostras das formulações A e B em função da temperatura de sinterização a partir de 1400 °C visto que as amostras sinterizadas a 1350 °C apresentaram resistência mecânica muito baixa. O comportamento das duas formulações foi muito semelhante com aumento da densidade e decréscimo da porosidade aberta com aumento da temperatura de sinterização.



Figura 4.3 – Fita da formulação A recém colada.

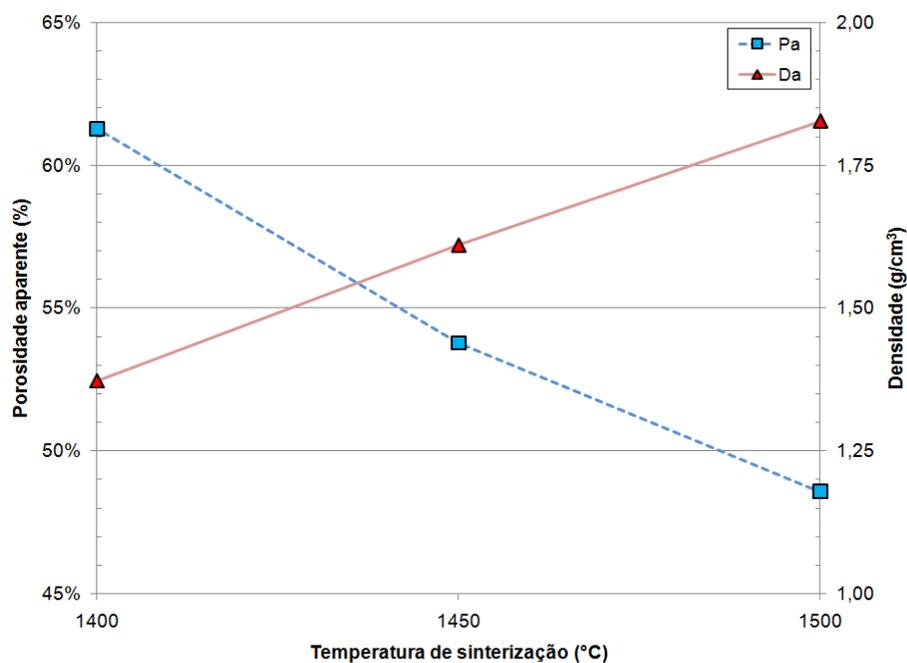


Figura 4.4 – Densidade e porosidade de amostras da formulação A preparadas por colagem de fita e sinterizadas com patamar de 2 horas em 1400, 1450 e 1500 °C.

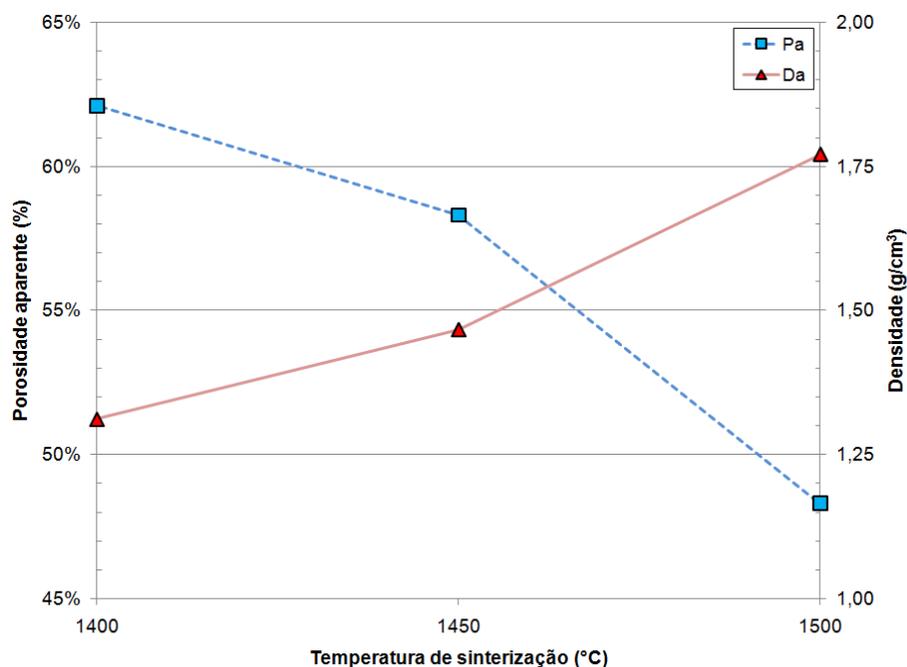


Figura 4.5 – Densidade e porosidade de amostras da formulação B preparadas por colagem de fita e sinterizadas com patamar de 2 horas em 1400, 1450 e 1500 °C.

A formulação C, devido ao elevado teor da fração calcinada a 1200 °C, foi sinterizada apenas a 1500 °C. Devido ao bom empacotamento das partículas, em consequência da elevada fração calcinada, a porosidade aberta foi a menor entre as três formulações como mostra a Figura 4.6.

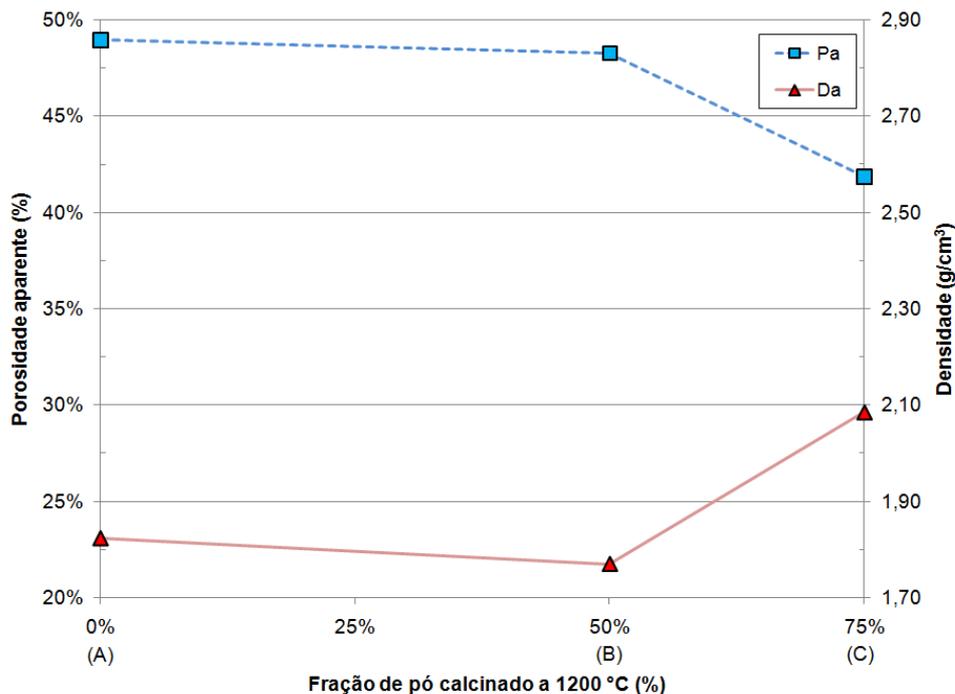


Figura 4.6 – Densidade e porosidade aberta de amostras das formulações: A (0% fração calcinada a 1200 °C), B (50% fração calcinada a 1200 °C), C (75% fração calcinada a 1200 °C) sinterizadas a 1500 °C.

4.2 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Esse ensaio mostra a distribuição de poros e o tamanho médios dos poros, considerando o modelo cilíndrico, mas o equipamento é limitado a poros da ordem de micrômetros, portanto 3 ordens acima dos poros onde ocorre condensação da umidade. Contudo, sua realização é importante para obter a distribuição dos grandes poros que atuam como canais para a permeação da atmosfera úmida e que comprometem severamente a resistência mecânica. Comparando as distribuições de poros das amostras das formulações A e B nota-se que a formulação B apresenta uma distribuição bimodal como

consequência da mistura das frações calcinadas em diferentes temperaturas porem a porosidade total das duas amostras é semelhante. Por outro lado, a amostra da formulação C apresentou porosidade total bastante inferior como já observado na medida pela técnica de imersão, **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

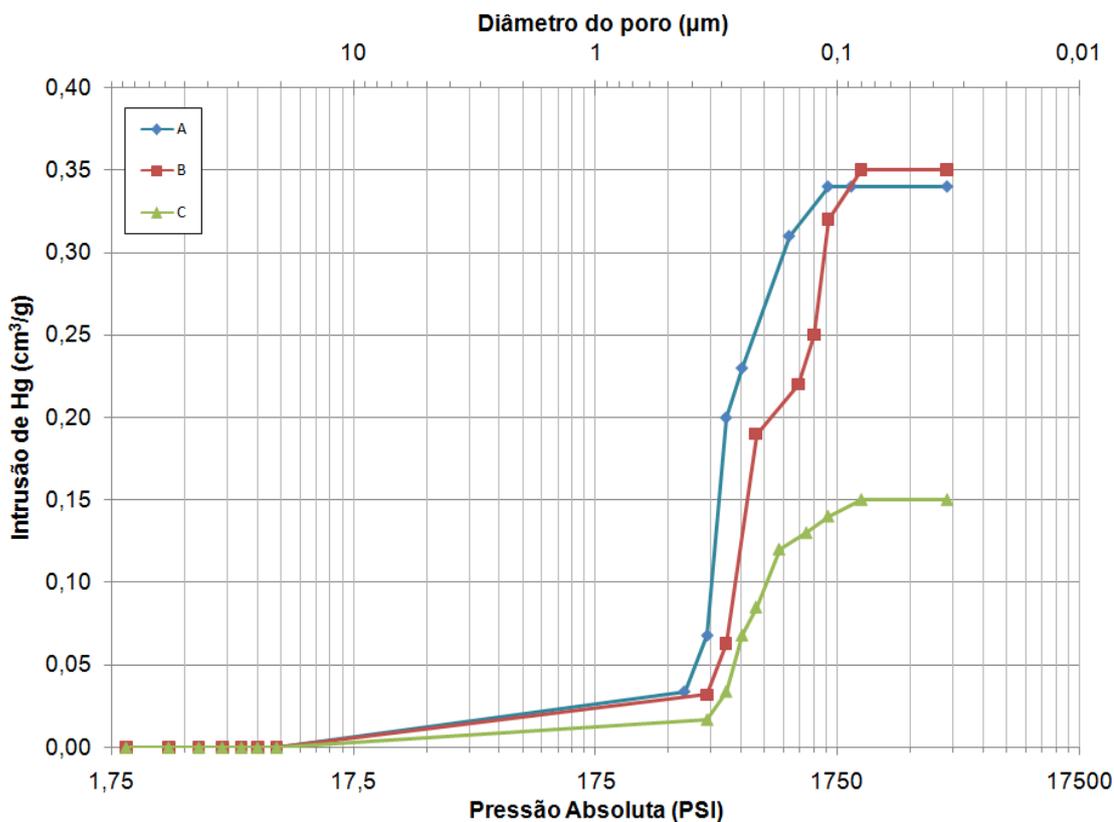


Figura 4.7 – Distribuição de poros de amostras das formulações A, B e C sinterizadas em 1500 °C, patamar 2 horas.

4.3 Análise da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura

A Figura 4.8 mostra microfotografias obtidas em duas magnificações por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras das formulações A, B e C sinterizadas a 1500 °C por 2 horas. Grandes poros são observados e estão na faixa de tamanho daqueles observados no ensaio de porosimetria, Figura 4.7. Esses poros atuam como canais para a atmosfera úmida permear a amostra e atingir poros menores nos quais, caso estejam abaixo do raio de

Kelvin, equação (2.4), ocorrerá a condensação da umidade. Nos resultados da caracterização elétrica este aspecto será abordado.

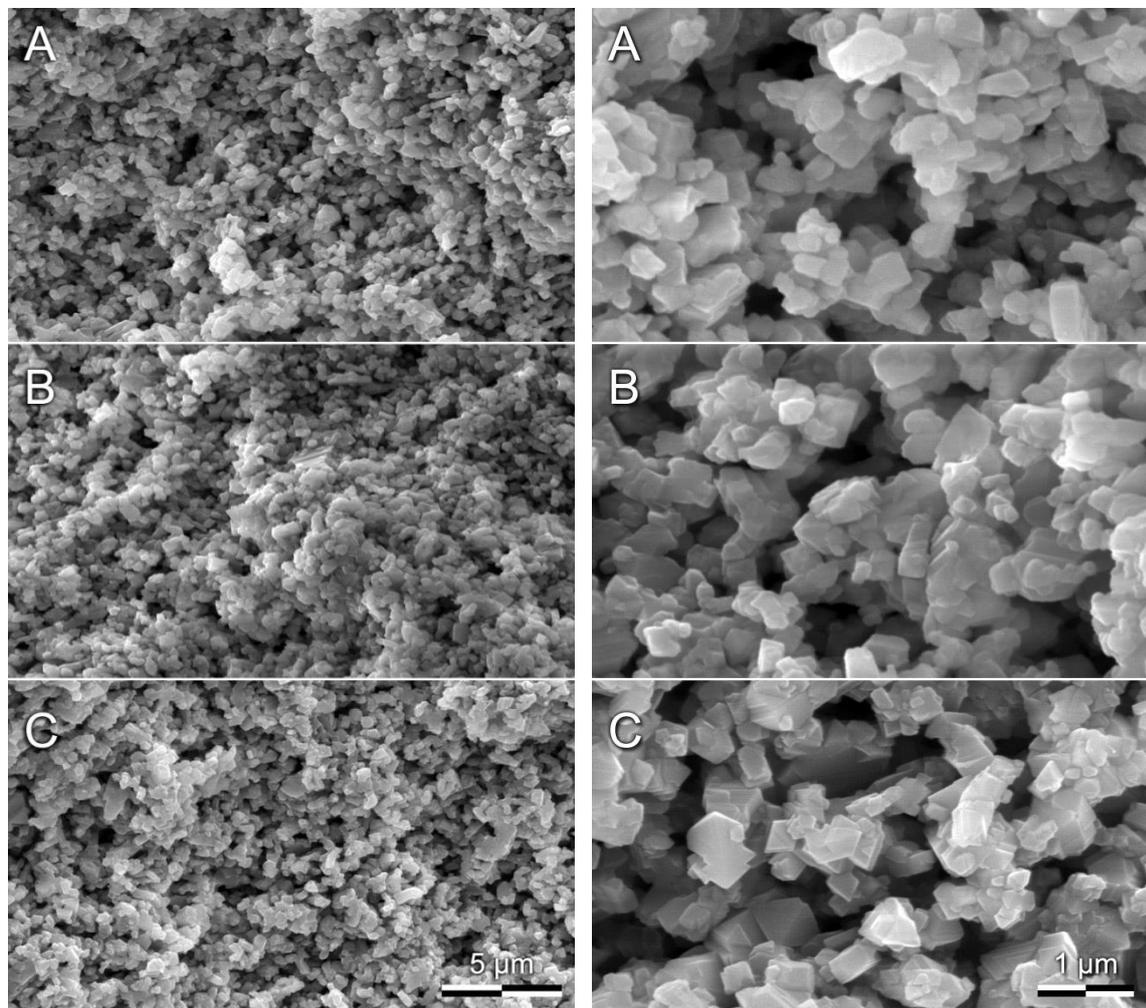


Figura 4.8 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de amostras das formulações A, B e C sinterizadas a 1500 °C.

4.4 Caracterização elétrica das peças sinterizadas

4.4.1 Caracterização elétrica das peças sinterizadas

Amostras das três formulações sinterizadas a 1500 °C foram analisadas por espectroscopia de impedância na faixa de 5 Hz a 13 MHz com a umidade variando entre 10 e 90%. As Figura 4.9, Figura 4.10 e Figura 4.11 mostram

espectros de impedância em baixas e altas umidades de amostras das formulações A, B e C, respectivamente.

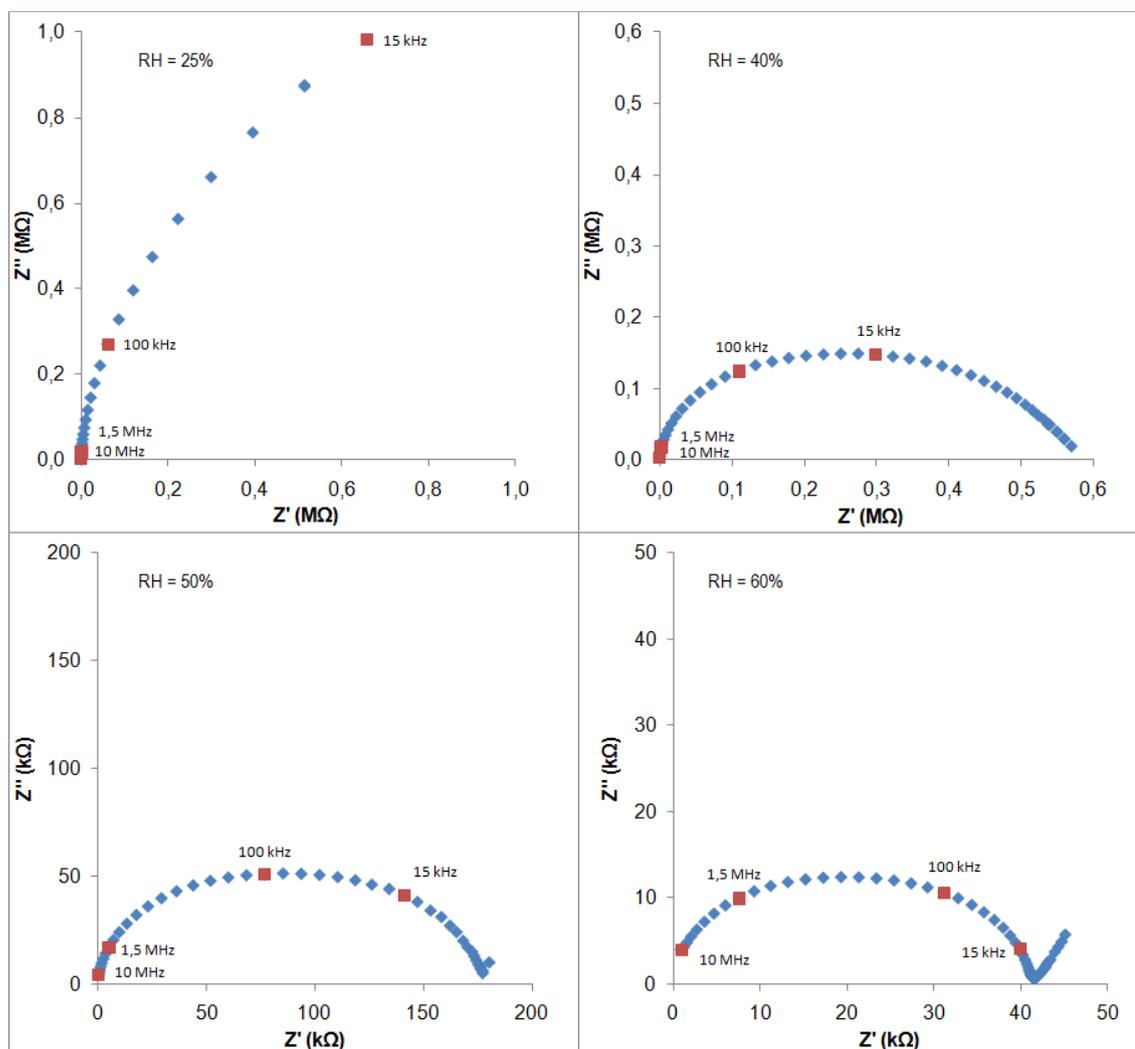


Figura 4.9 – Espectros de impedância de amostra da formulação A, sinterizada a 1500 °C, as frequências 10 MHz, 1,5 MHz, 100 kHz e 15 kHz em destaque.

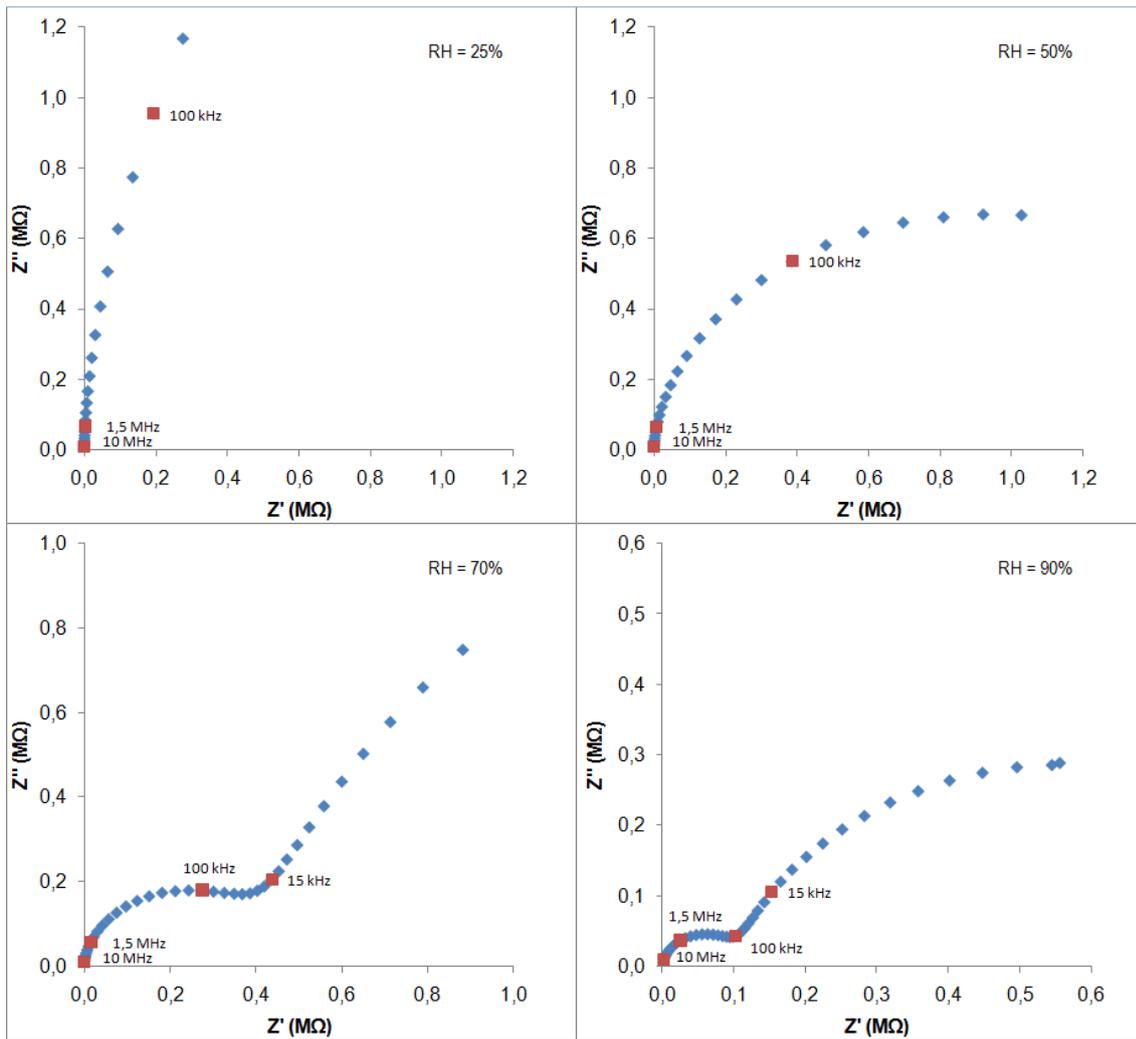


Figura 4.10 – Espectros de impedância de amostra da formulação B, sinterizada a 1500 °C, as frequências 10 MHz, 1,5 MHz, 100 kHz e 15 kHz em destaque.

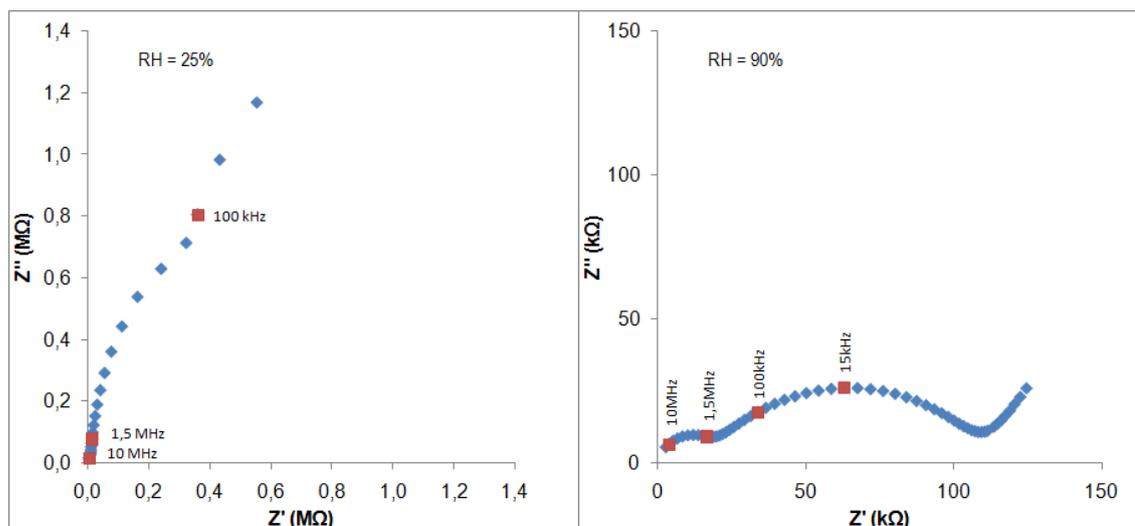


Figura 4.11 – Espectros de impedância de amostra da formulação C, sinterizada a 1500 °C, as frequências 10 MHz, 1,5 MHz, 100 kHz e 15 kHz em destaque.

Os espectros das três composições são bastante complexos e diferentes entre eles para as mesmas umidades relativas o que indica diferentes microestruturas, especialmente em relação à porosidade. Muitos artigos da literatura utilizam a espectroscopia de impedância para caracterizar amostras porosas em diferentes umidade mas não é apresentada uma interpretação dos espectros de impedância que permita visualizar os mecanismos de condução em diferentes valores de umidade. A interpretação dos espectros de impedância obtidos nesta dissertação em amostras obtidas por colagem de fita e mostrados na Figura 4.11 exigiu uma análise cuidadosa dos espectros de impedância obtidos por Crochemore [30] em amostras prensadas os quais são relativamente mais simples. Como já mencionado anteriormente, esta dissertação é continuidade do trabalho iniciado por Crochemore.

A interpretação de espectros de impedância complexos formados por diferentes mecanismos de condução pode ser viabilizada se os possíveis mecanismos de condução são conhecidos previamente e se os respectivos tempos de relaxação também sejam conhecidos. No caso do sensor de umidade resistivo o mecanismo de condução é o mecanismo de Ghotthuss nas sucessivas camadas adsorvidas a partir da segunda camada até a água líquida

condensada como descrito no item 2.2. Apesar de o mecanismo ser o mesmo o tempo de relaxação é diferente quando a condução ocorre nas camadas fisicamente adsorvidas ou na água condensada. Para auxiliar na interpretação dos espectros foi utilizado o espectro da água destilada obtida por Crochemore mostrado na Figura 4.12 e também o espectro da água obtida da filtragem de uma suspensão de partículas do pó de $MgAl_2O_4$ dopado com Mn, Figura 4.13.

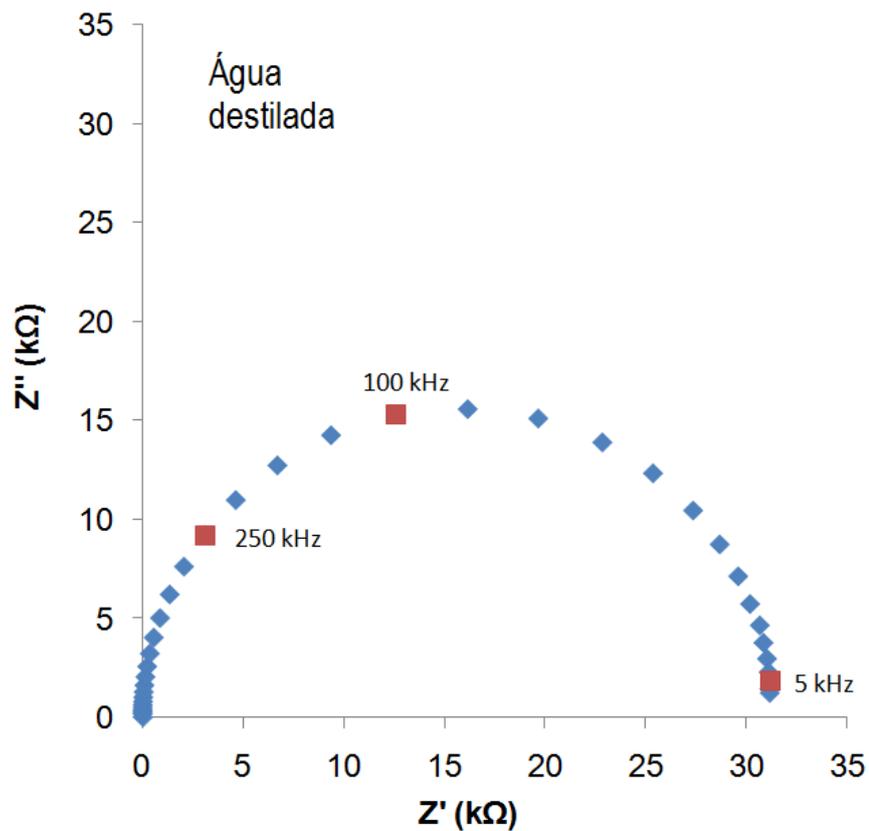


Figura 4.12 – Espectro de impedância da água destilada na temperatura ambiente.

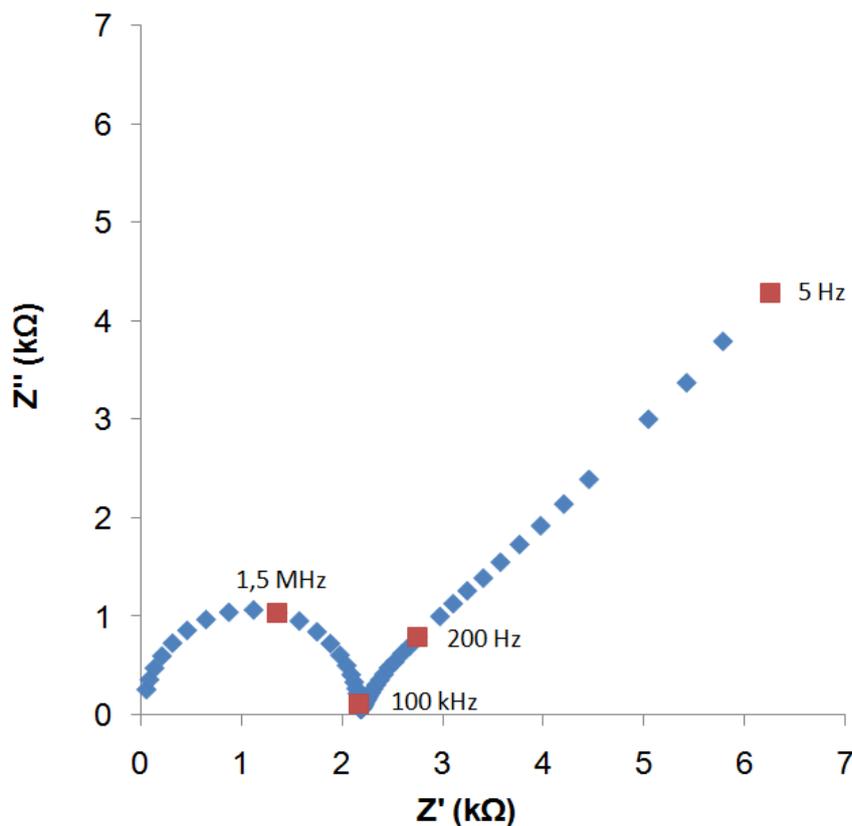


Figura 4.13 – Espectro de impedância da água obtida da filtragem de uma suspensão de partículas do pó de MgAl_2O_4 dopado com Mn na temperatura ambiente.

A frequência de relaxação do espectro da Figura 4.13 é de 1,5 MHz enquanto que a do espectro da Figura 4.12 é de 100 kHz. Esta diferença significa que o pó de MgAl_2O_4 dopado com Mn, quando em contato com água, libera íons e o espectro da Figura 4.13 representa a condução desses íons na água, isto é, condução eletrolítica cujo tempo de relaxação é muito menor que da condução protônica pelo mecanismo de Grotthuss.

Espectros de impedância obtidos por Crochemore em vários níveis de umidade em amostra prensada e sinterizada a 1350 °C por 2 h e com 50% de porosidade aberta são mostrados na Figura 4.14.

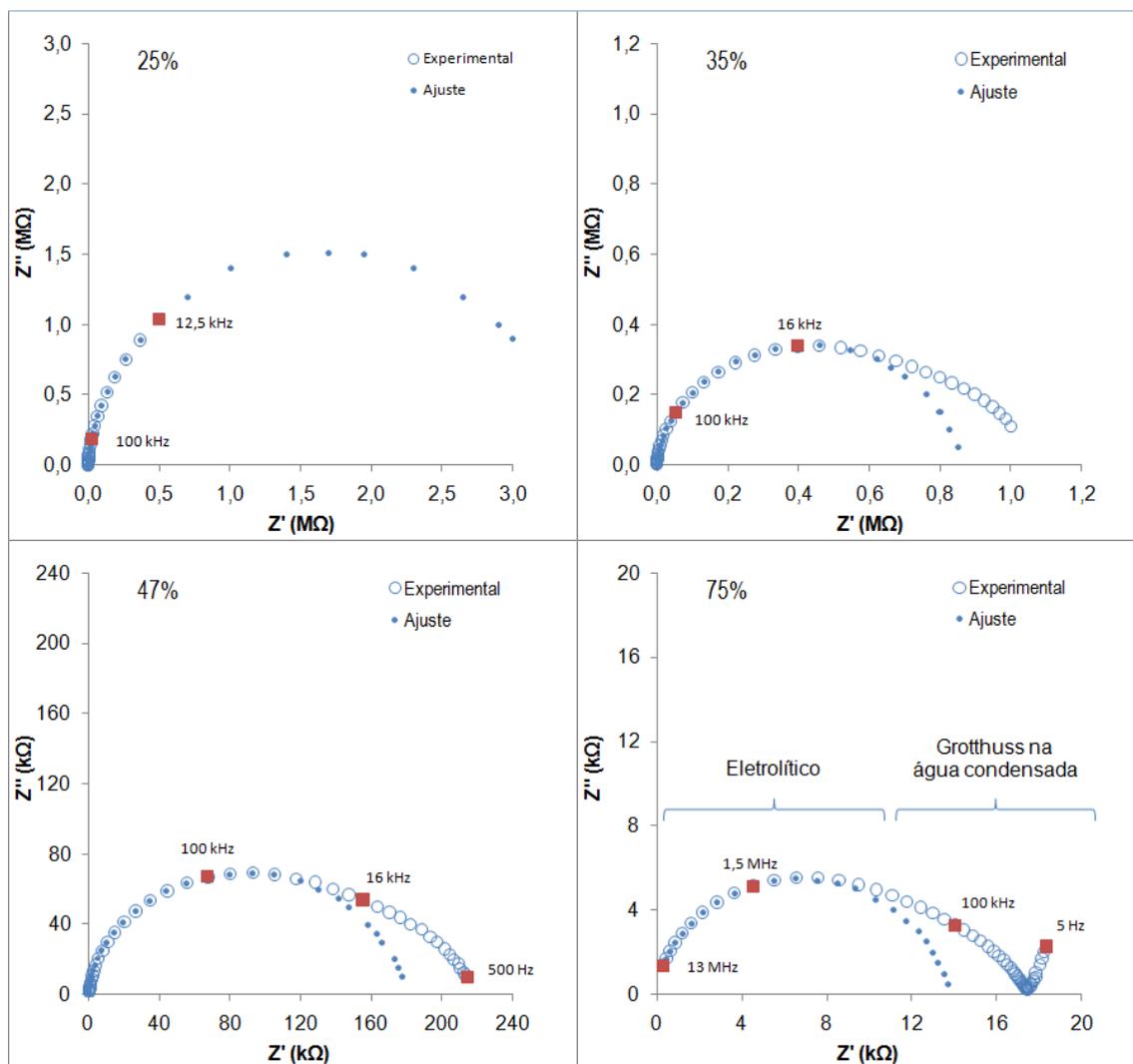


Figura 4.14 – Espectros de impedância em várias umidades relativas de amostra de MgAl_2O_4 dopado com Mn obtidas por prensagem e sinterizada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e com 50% de porosidade aberta [55].

Esses espectros da Figura 4.14 são menos complexos do que os obtidos nas amostras obtidas por colagem de fita, Figura 4.9 à Figura 4.11. O espectro da Figura 4.14 obtido em atmosfera contendo 25% de umidade relativa é bastante incompleto e é formado apenas pela resposta entre 10 e 12,5 kHz com a amostra bastante resistiva com resistência da ordem de $\text{M}\Omega$. Com aumento da umidade o espectro foi se completando e se deslocando para frequências maiores. Os espectros da Figura 4.14 foram analisados com auxílio de um programa computacional o que permitiu realizar o ajuste dos pontos de

alta frequência mostrando claramente a presença de mais de um mecanismo nas frequências maiores que 12,5 kHz. O ajuste do espectro obtido a 47% de umidade mostra claramente um semicírculo com frequência de relaxação em torno de 100 kHz, coincidindo com o espectro mostrado na Figura 4.12, o que sugere a presença de água líquida nos poros de tamanho inferior ao raio de Kelvin, equação (2.4). O espectro obtido a 47% de umidade contém, além da água condensada, parte do espectro obtido com 35% de umidade. Portanto, com 35% de umidade a amostra contém apenas água adsorvida química e fisicamente sendo o espectro a resposta das camadas fisicamente adsorvidas superiores à primeira visto que esta não é condutiva, como abordado no item 2.2. Como este espectro contém duas contribuições é possível que ele seja composto pela impedância das várias camadas fisicamente adsorvidas, que se tornam desordenadas conforme aumenta a espessura da adsorção. O espectro obtido a 75% de umidade também mostra duas contribuições sendo a de frequência mais baixa devido à água condensada. A parte de alta frequência deste espectro foi ajustada e o semicírculo obtido está na mesma faixa de frequência do espectro da Figura 4.13, que é devido à condução eletrolítica, isto é, íons deixaram a superfície dos poros onde ocorreu a condensação e permaneceram em solução. Portanto, a sequência de espectros de impedância da Figura 4.14 mostra com clareza a sequência dos fenômenos que ocorrem quando a amostra de $MgAl_2O_4$ dopada com Mn, conformada por prensagem, é colocada em atmosfera úmida.

Voltando aos espectros de impedância das Figura 4.9 à Figura 4.11, de amostras obtidas por colagem de fita, observa-se que os espectros de impedância da formulação A se assemelha ao da Figura 4.14. Na atmosfera com 25% de umidade foi detectada apenas a resposta das camadas fisicamente adsorvidas. Com 40% de umidade já foi detectada a resposta da água condensada e o espectro é composto de dois mecanismos: condução nas camadas fisicamente adsorvidas e na água condensada. Com 60% de umidade o espectro é formado pela resposta da água condensada e da condução eletrolítica. Portanto, esta amostra possui poros com raio inferior ao raio de Kelvin, nos quais ocorre a condensação da água garantindo variação

significativa da resistência da amostra com a variação da umidade. Importante destacar que a amostra da formulação A e a amostra da Figura 4.14 foram preparadas apenas com pós calcinados a 800 °C e possuem porosidade aberta semelhante, 50 e 48%, respectivamente, e apresentam sensibilidade à umidade também semelhante, apesar de a amostra obtida por colagem ter sido sinterizada em temperatura superior. Este resultado credencia o processo de colagem de fita como adequado para a conformação de placas finas porosas com poros maiores e menores que o raio de Kelvin, sendo estes últimos importantes para aumentar a sensibilidade dos sensores de umidade resistivos.

Amostras das formulações B e C apresentaram espectros de impedância bastante diferentes da formulação A, como mostram as Figura 4.10 e Figura 4.11 de amostras das formulações B e C, respectivamente. Na Figura 4.10 observa-se que a amostra da formulação B é bem mais resistiva que a da formulação A apesar de ambas apresentarem porosidade aberta semelhante conforme mostrado na Figura 4.6. A diferença de resistividade entre A e B indica a presença de diferentes tamanhos de poros nas amostras das formulações A e B. O espectro da formulação B, Figura 4.10, obtido a 50% de umidade relativa apresenta apenas parte do espectro da água líquida. Com aumento da umidade relativa os espectros passam a mostrar a presença da condução eletrolítica que passa a ser o único mecanismo detectado a 90% de umidade relativa. Portanto, a amostra da formulação B possui poros com raio inferior ao de Kelvin mas em quantidade menor que na formulação A visto que a amostra da formulação B é bem mais resistiva.

Na amostra da composição C, Figura 4.11, mesmo em umidade elevada as contribuições da água condensada, mecanismo de Ghrottuss, e condução eletrolítica são muito pequenas para o espectro completo. A principal contribuição é do mecanismo de condução cuja frequência de relaxação está em torno de 15 kHz e, de acordo com a discussão dos espectros da Figura 4.14, esta resposta é devido à condução protônica nas camadas fisicamente adsorvidas. Portanto, na amostra da formulação C a fração da porosidade aberta que possui raio inferior ao raio de Kelvin é muito menor que nas

amostras das formulações A e B.

Na discussão acima o processo de colagem de fita foi considerado adequado para a preparação de amostras porosas sensíveis à umidade. Portanto, o fato das composições B e C apresentarem pequena sensibilidade à umidade em virtude da baixa capacidade de condensação pode, seguramente, ser atribuída à utilização de fração de pó calcinado a 1200 °C, Tabela 3.2. É importante lembrar que este artifício foi adotado para que fosse possível associar porosidade elevada e resistência mecânica nas peças sinterizadas. A baixa quantidade de poros com raio abaixo do raio de Kelvin pode ser atribuído ao melhor empacotamento das partículas resultante da mistura de frações calcinadas em diferentes temperaturas. Outro fator que pode ser considerado na situação de empacotamento das partículas das formulações B e C é que, durante a queima das amostras coladas, ocorre a fusão de orgânicos antes da sua completa eliminação, que pode instalar uma força de capilaridade entre as partículas, aproximando-as. Como consequência, os poros nanométricos seriam eliminados. O fato de amostras das formulações A e B terem porosidade total semelhante, Figura 4.6, tornam essas suposições fortalecidas.

Considerando que o sensor de umidade deve operar em campo alternado, para evitar a polarização interfacial amostra-eletrodo, a escolha da frequência deve ser baseada nos espectros de impedância. Como nas amostras coladas o mecanismo de condução que ocorre nas camadas fisicamente adsorvidas está presente em toda a faixa de umidade e a frequência de relaxação deste mecanismo está em torno de 15 kHz, é necessário que a frequência de operação do sensor seja desta ordem. As Figura 4.15 e Figura 4.16 mostram a variação da parte real da impedância Z' em 15 e 20 kHz, respectivamente, em função da umidade de amostras das composições A, B e C, onde se observa que as formulações A e B apresentaram maior sensibilidade à umidade. Como na frequência de 15 kHz a variação da impedância foi levemente superior, esta frequência foi selecionada para operação do protótipo como será abordado no item 4.5.

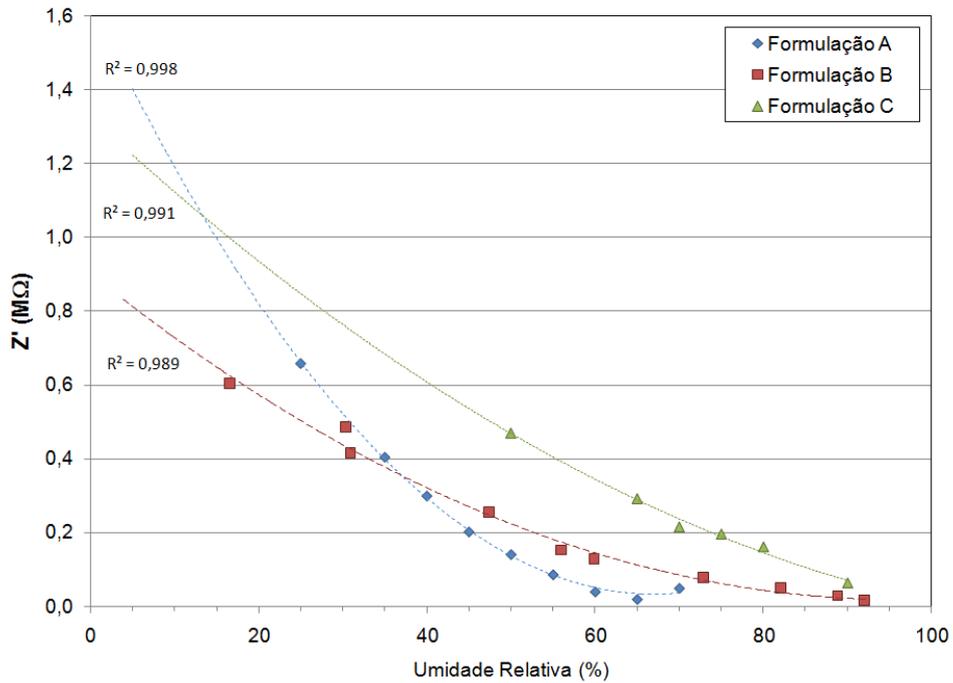


Figura 4.15 – Impedância em 15 kHz medida com a variação da umidade relativa.

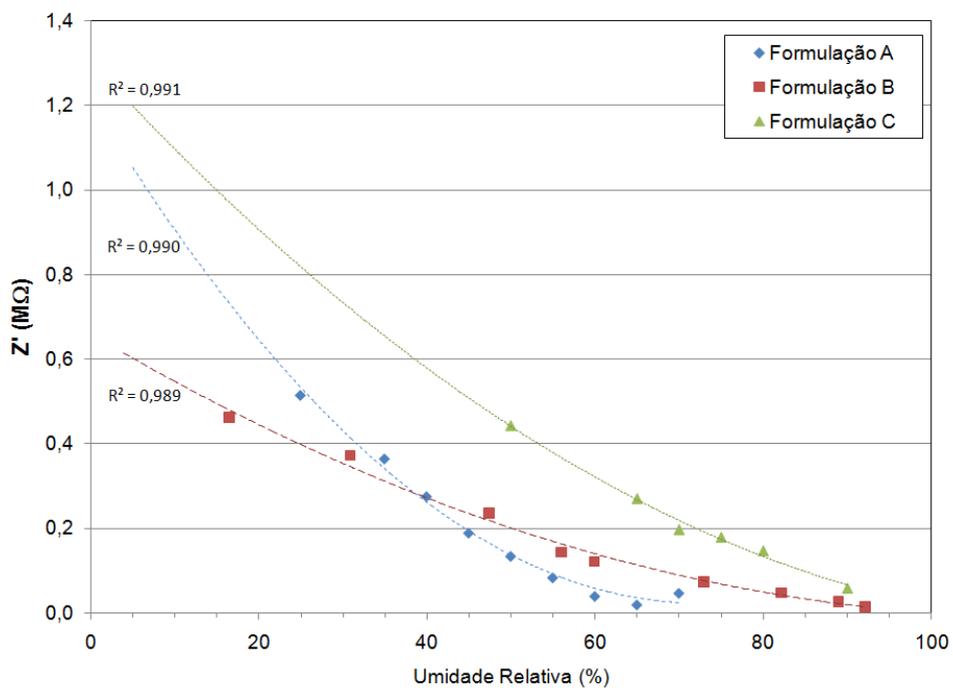


Figura 4.16 – Impedância em 20 kHz medida com a variação da umidade relativa.

4.4.2 Testes de reprodutibilidade

Desde que as formulações A e B apresentaram maior sensibilidade à umidade elas foram selecionadas para serem submetidas ao teste de reprodutibilidade nos ciclos adsorção-dessorção e à avaliação do tempo de resposta, isto é, o comportamento da resistência elétrica com o tempo, em função da mudança brusca de umidade.

Os testes de reprodutibilidade foram realizadas pelo método de 4 pontos em corrente contínua, ou método de Kelvin. A amostra foi submetida a vários ciclos de adsorção e dessorção com a umidade variando entre 10 e 95% de umidade relativa. A Figura 4.17 mostra as curvas de adsorção e de dessorção de amostra da formulação A entre 25 e 90% com os pontos experimentais seguindo a mesma função exponencial mostrando excelente reprodutibilidade. A Figura 4.18 mostra o mesmo resultado da Figura 4.17, porém em escala logarítmica, para destacar a boa sensibilidade em alta umidade. Portanto, devido à presença de poros com raio abaixo do raio de Kelvin, nanométricos, ocorreu condensação da umidade e a amostra apresentou variação de ~3 ordens de grandeza da resistência elétrica na faixa de umidade entre 25 e 90%.

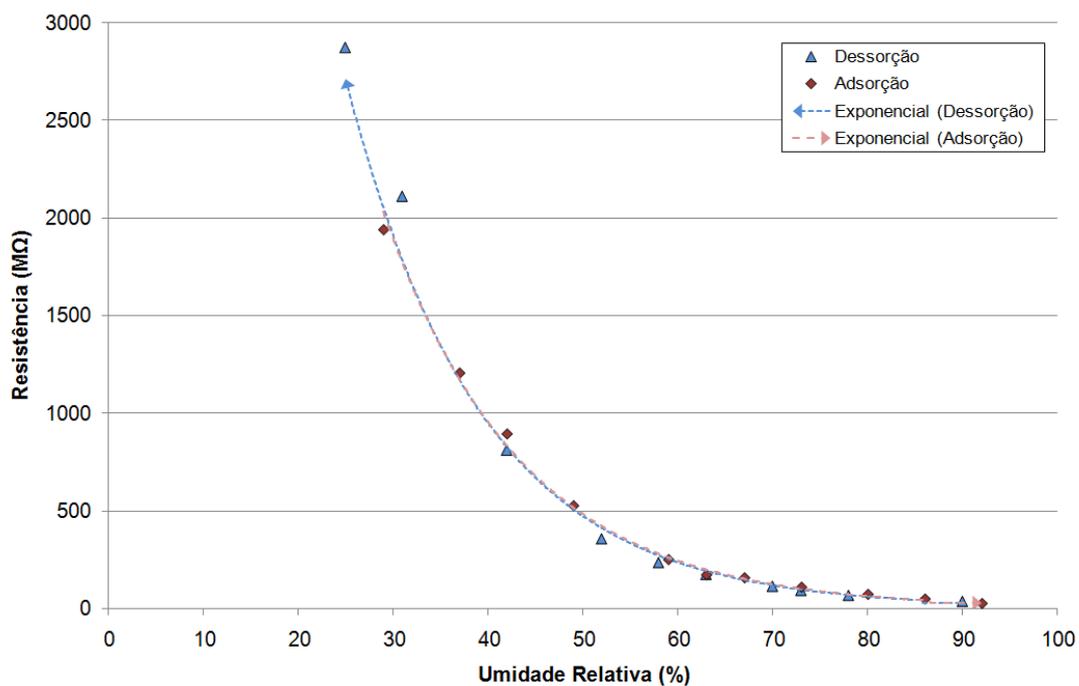


Figura 4.17 – Curva de adsorção e dessorção de amostra da formulação A em escala linear.

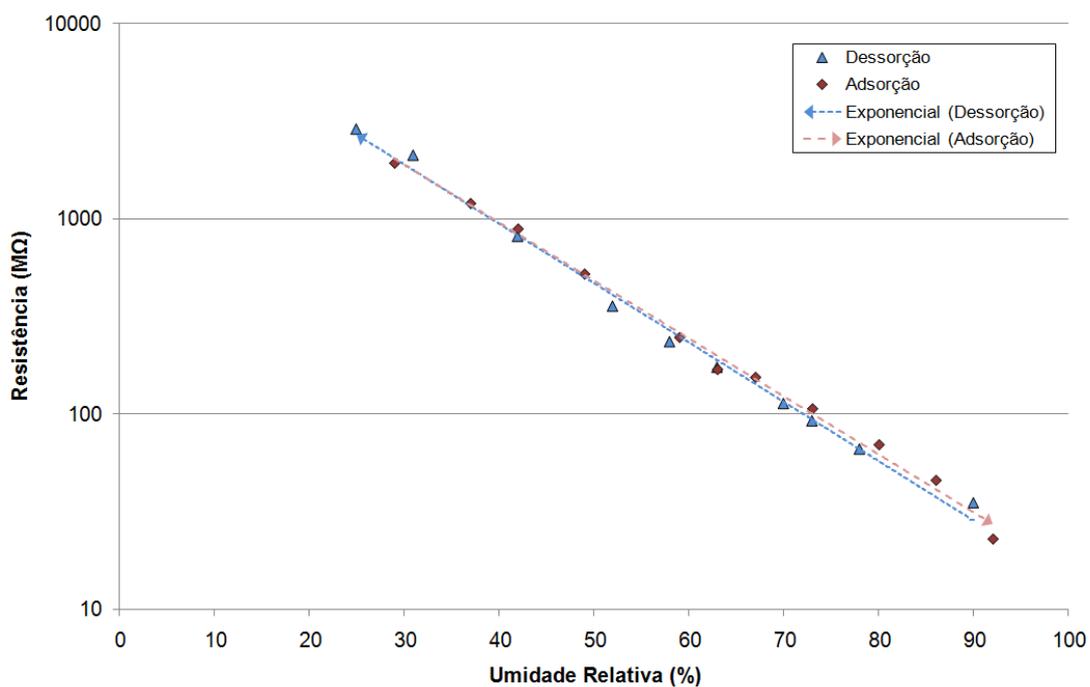


Figura 4.18 – Curva de adsorção e dessorção de amostra da formulação A em escala logarítma.

Na Figura 4.19 é mostrada a curva de adsorção e dessorção de amostra

da composição B. Como já discutido anteriormente, nesta amostra a condensação de umidade é bastante limitada e, por consequência, a sensibilidade também, isto é, a resistência elétrica sofre pequena variação com a mudança de umidade. O comportamento da adsorção e da dessorção não segue uma exponencial como na formulação A, sendo que com o decréscimo da umidade a resistência elétrica mostra tendência de estabilização. É observado também que a curva da dessorção está levemente abaixo da adsorção indicando que nem toda umidade adsorvida está sendo eliminada comprometendo a reprodutibilidade. Portanto, o fato da resistência elétrica tender à estabilização em baixa umidade indica que a amostra adsorveu de forma permanente certa umidade quando mantida no ambiente, cuja umidade relativa geralmente é acima de 50%, após sinterização.

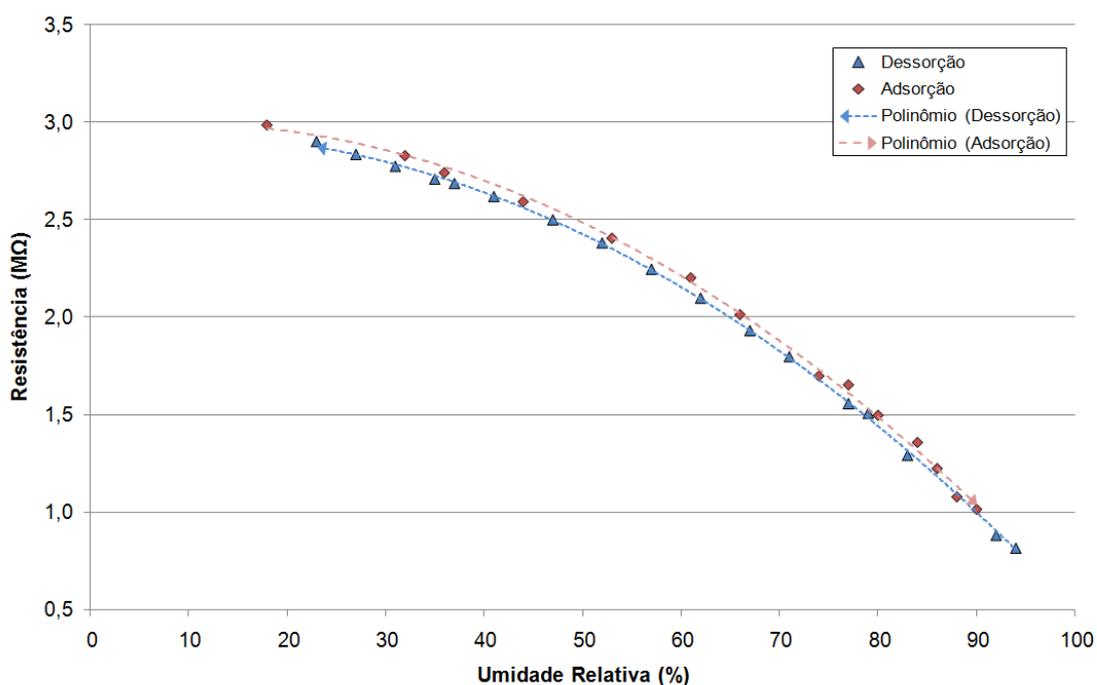


Figura 4.19 – Curva de adsorção e dessorção de amostra da formulação B em escala linear.

4.4.3 Medida do tempo de resposta

A Figura 4.20 mostra o comportamento de amostra da formulação A

quando submetida à variação brusca de umidade. Na adsorção o tempo de resposta é de ~120 segundos e na dessorção é de 20 segundos. Portanto, a formulação A apresenta as principais características desejáveis para um sensor de umidade resistivo, isto é, sensibilidade, reprodutibilidade e rápido tempo de resposta.

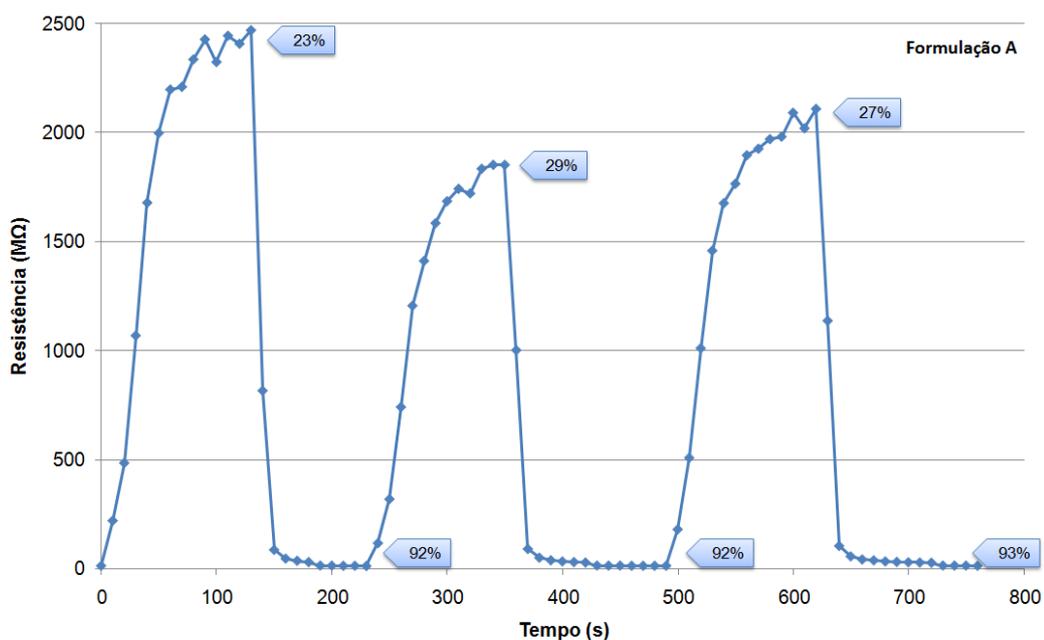
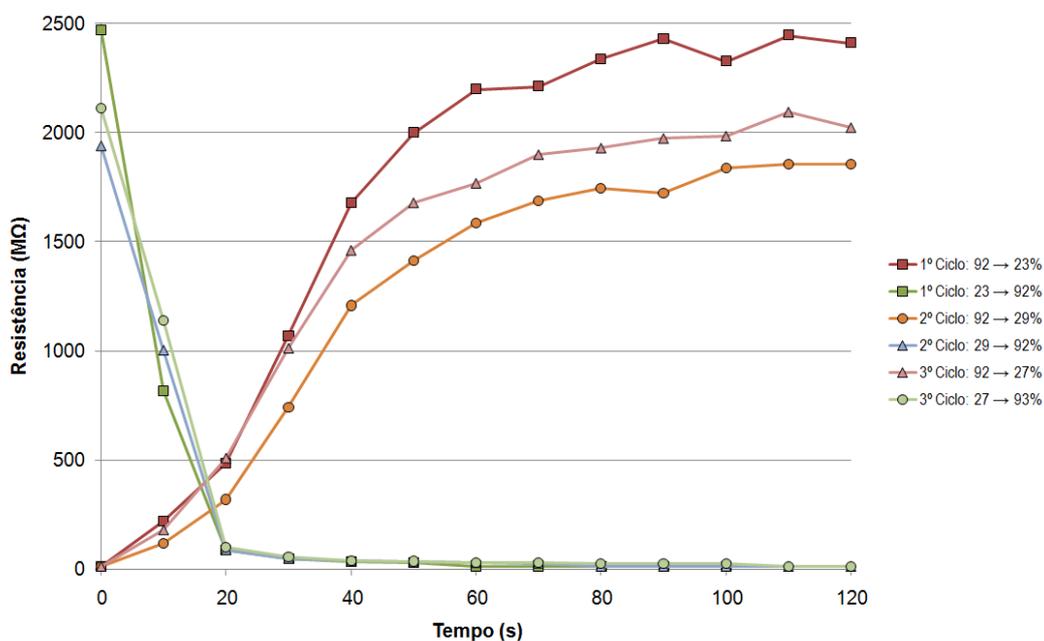


Figura 4.20 – Tempo de resposta de amostras da formulação A mostrado em duas formas gráficas diferentes.

Na Figura 4.21 é mostrado, em duas formas de gráfico, o desempenho de amostra da formulação B no teste de tempo de resposta.

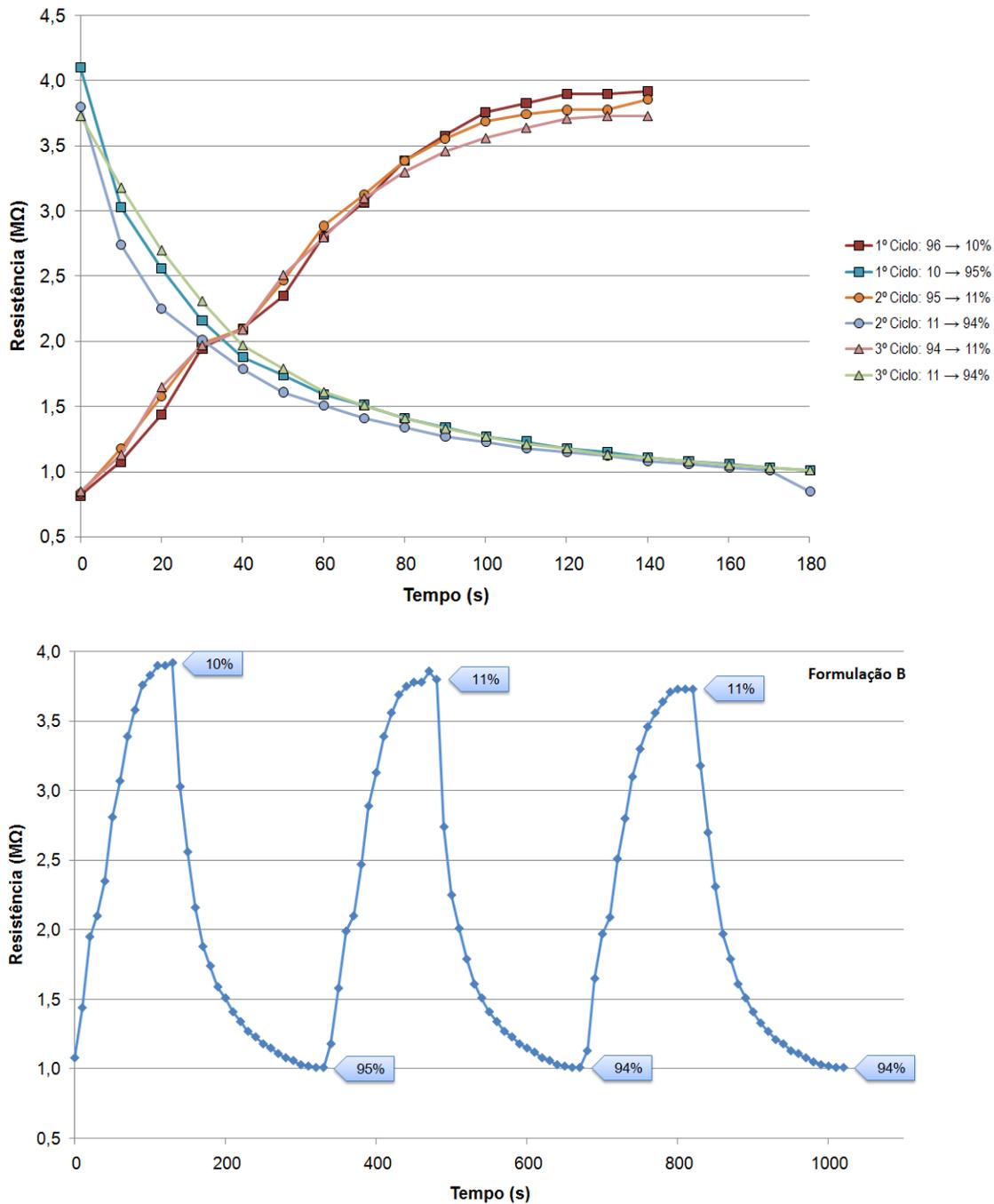


Figura 4.21 – Tempo de resposta de amostras da formulação B mostrado em duas formas gráficas diferentes.

A amostra da formulação B apresentou tempo de resposta de ~120 segundos na adsorção e de ~140 segundos na dessorção. Apesar de ser um tempo de resposta na dessorção mais lento que o da formulação A, está em acordo com valores da literatura [8,10,20,23-26,56-71].

4.5 Protótipo: montagem e avaliação de desempenho

Na Figura 4.22 pode-se observar o elemento sensível sinterizado com o com o eletrodo pintado e queimado. Nas Figura 4.23 e Figura 4.24 são mostrados os desenhos das placas feitos no *software* descrito no item 3.6 e as fotos do protótipo real, da ponta de prova e da placa principal, respectivamente.

Na placa principal, optou-se por deixar disponível conexões para os protocolos *USB*, *RS-232* e *I²C*, mas isso pode ser alterado simplesmente alterando-se o *firmware* gravado no microcontrolador. Também na placa principal, foi colocado um conector para a instalação de um visor de cristal líquido retroiluminado, tornando o protótipo independente de outros dispositivos para a leitura das informações que, no entanto, pode ser retirado caso não haja necessidade ou, ainda, trocado por outro tipo de visor ou mostrador, como de LEDs ou outro tipo bastando, para isso, que seja alterado o *firmware* no microcontrolador, utilizando as mesmas conexões. O uso de um microcontrolador programável torna o equipamento muito versátil e possível de ser adaptado aos mais diversos usos, inclusive botões de interação e podem ser instalados e conectados aos barramentos existentes, caso seja necessário.

Na placa da ponta de prova optou-se por instalar, em conjunto o sensor cerâmico, um sensor de temperatura, possibilitando, futuramente, o cálculo de ponto de orvalho, como indicado no nomograma da Figura 2.1. Ainda na ponta de prova, foram instalados a meia ponte de Wheatstone e o amplificador operacional, aumentando, assim, a imunidade a ruídos que pudessem ser induzidos no cabo que liga a ponta de prova à placa principal.

Apesar do elemento sensível com a formulação A ter apresentado melhor sensibilidade para umidade abaixo de 90%, o grande aumento da resistência em umidade baixa, chegando a 3 G Ω em 25% de umidade, tornaria as etapas de amplificação e condicionamento de sinal bastante críticos. Nem mesmo foi possível mensurar a resistência em menor umidade por limitações técnicas dos equipamentos disponíveis. Portanto, para a construção do

protótipo, optou-se pela formulação B devido aos extremos de resistência situarem-se na faixa de $M\Omega$ e abrangendo de 10 a 90% de umidade.



Figura 4.22 – Foto do elemento sensível com eletrodo pintado.

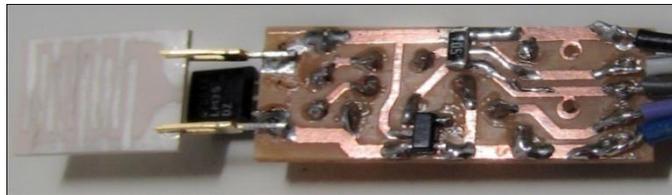
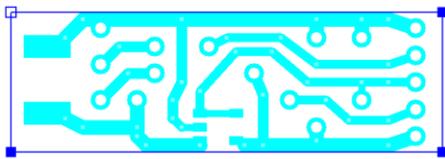


Figura 4.23 – Esquema e foto da ponta de prova contendo o elemento sensível e o circuito de condicionamento de sinal.

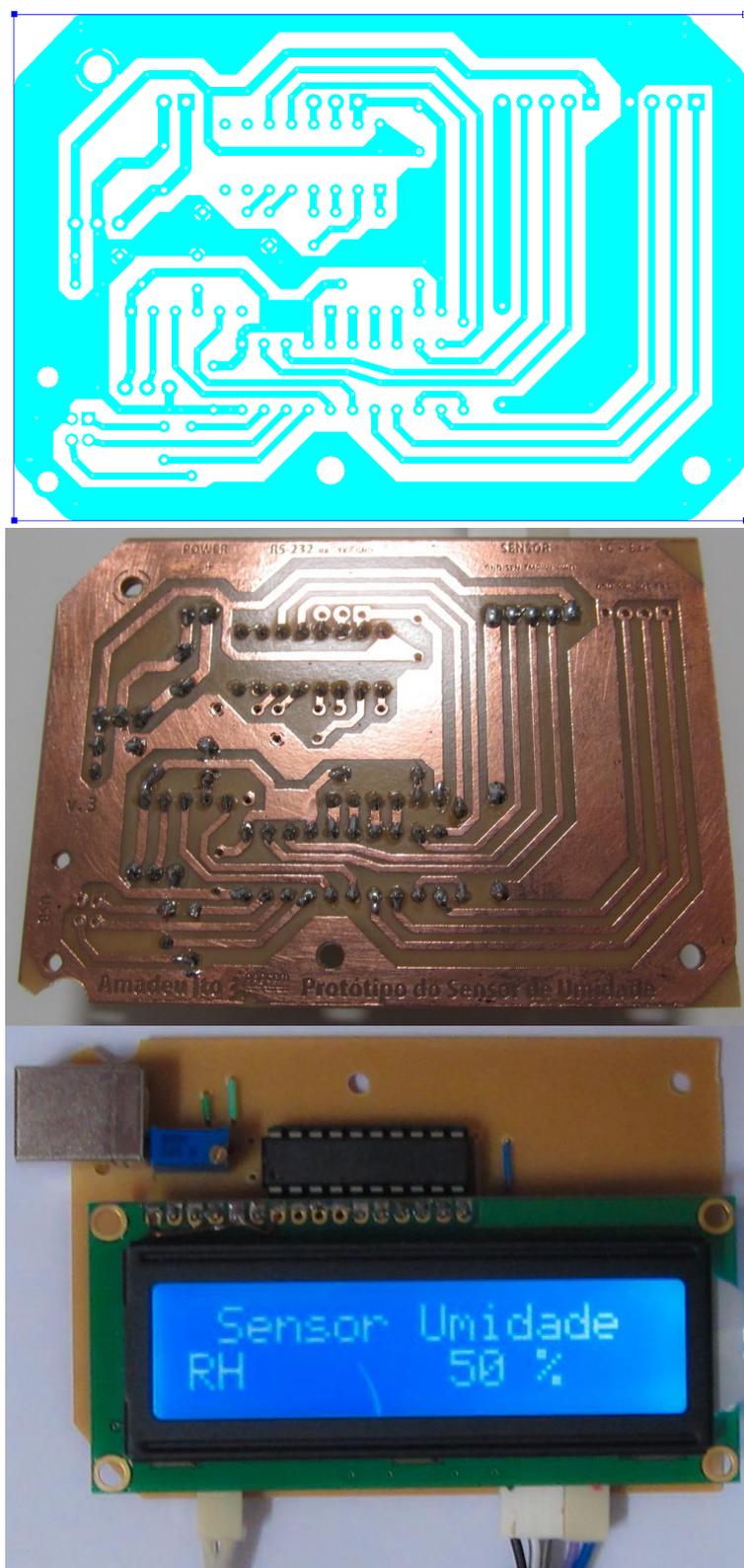


Figura 4.24 – Esquema e fotos da placa principal, lado das trilhas e lado dos componentes, contendo o microcontrolador, o display alfanumérico de cristal líquido e conexões de USB e RS-232.

Depois dos testes dos elementos sensíveis utilizando impedancímetro e multímetros, foram feitas as curvas utilizando próprio protótipo. Primeiro, configurou-se o protótipo para realizar leituras em milivolts e, depois, com os valores em milivolts e as leituras correspondentes do sensor de referência foram levantados os modelos de equações de conversão de milivolts para umidade relativa, como se pode observar na Figura 4.25.

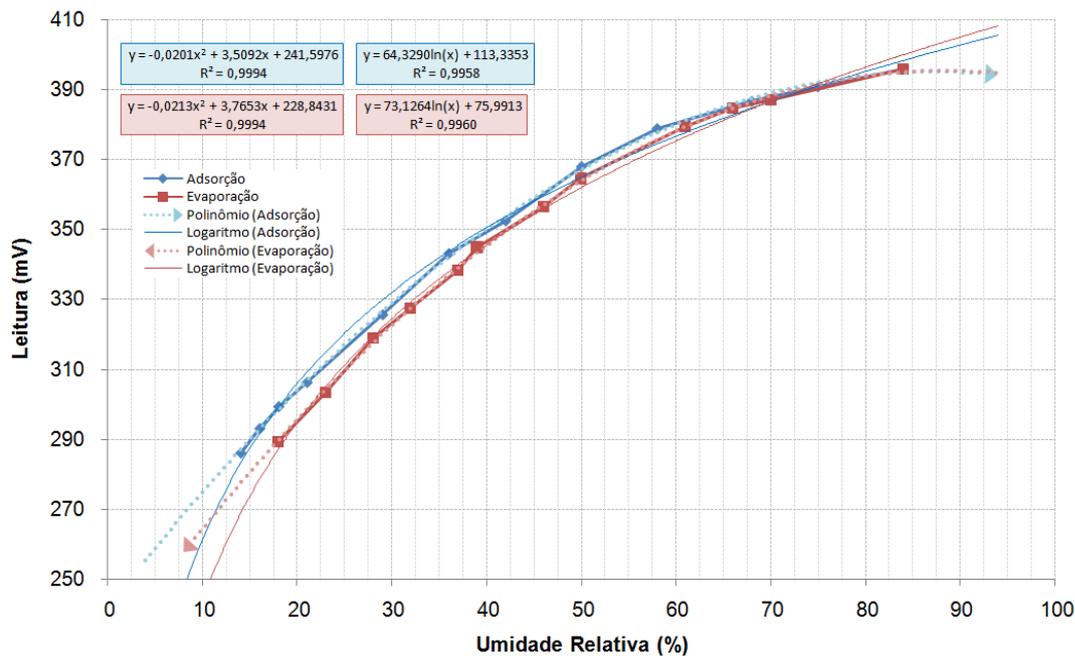


Figura 4.25 – Curvas de adsorção e dessorção realizadas utilizando o protótipo com elemento sensível da formulação B, conformado por colagem de fita e sinterizadas em 1500 °C com patamar de 2 horas, contendo as equações de conversão de mV em umidade relativa utilizada no microcontrolador.

Verificado os valores de R^2 , optou-se pelo modelo polinomial de correlação entre valores reais, em milivolts, e valores relacionados, em umidade relativa. Com as curvas ajustadas, partiu-se para a verificação da reprodutibilidade e precisão das medidas do protótipo, os resultados desse ensaio são mostrados na Figura 4.26.

Como em umidade alta tende-se para uma estabilização, Figura 4.25, ou seja, há menor variação nas leituras em milivolts para dada variação de

umidade, quando comparado às regiões de umidade baixa, já era esperado que ocorresse uma incerteza maior na medida, como se comprova na Figura 4.26, onde ocorre uma variação em torno de $\pm 5\%$ em 85 e 90%. Já em umidades baixas também verificou-se um espalhamento, embora em menor grau, provavelmente resultante da histerese, já mostrada na Figura 4.26. Em umidade intermediária ocorre uma incerteza em torno de ± 2 a $\pm 3\%$.

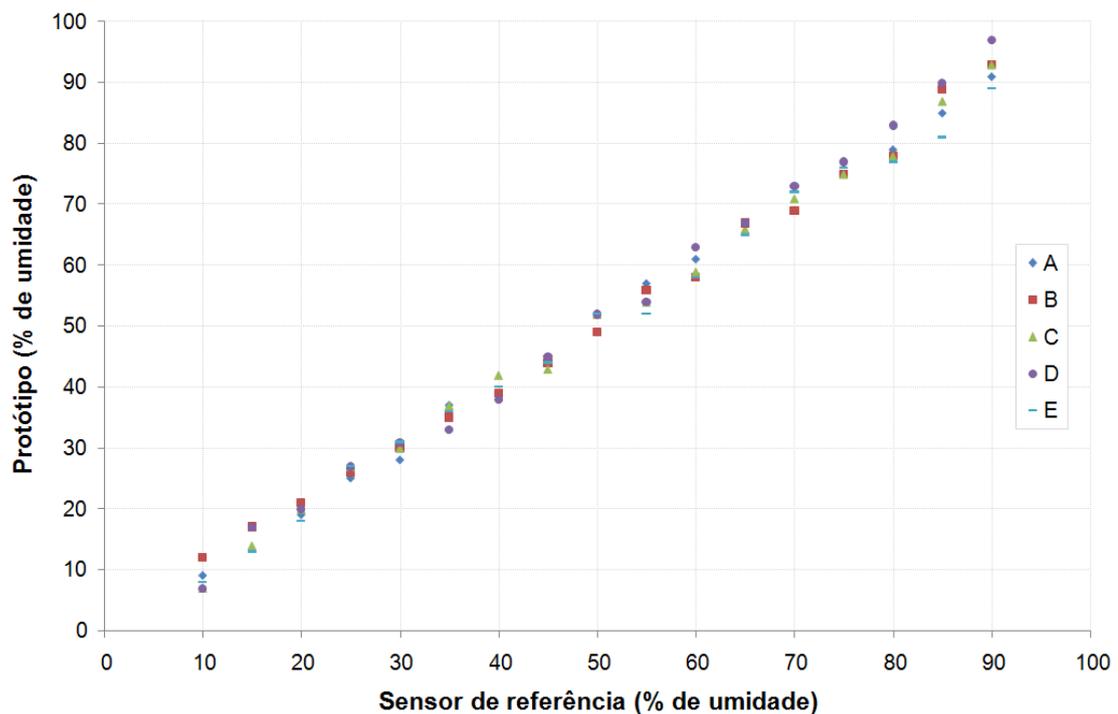


Figura 4.26 – Curvas de reprodutibilidade do protótipo quando comparadas ao sensor de referência, onde são mostradas 5 medidas, indicadas pelas letras de A a E, realizadas em diferentes momentos entre 10 e 90%, em intervalos de 5%.

5 CONCLUSÃO

O sensor utilizando o espinélio $MgAl_2O_4$, dopado com Mn e conformado por colagem de fita apresentou resultados bastante satisfatórios na detecção de umidade.

Verificou-se que a faixa de sensibilidade e a condutibilidade dependem de controle rigoroso da microestrutura, relacionada ao tamanho e à distribuição de poros abertos. Verificou-se também que a mistura de frações calcinadas em alta e baixa temperatura permite controle do empacotamento e da distribuição de poros abertos.

Um ponto importante a se destacar é a necessidade de compatibilização do elemento sensível com a eletrônica utilizada. Como foi discutido, a formulação A apresentou, aparentemente, melhores características de sensibilidade porém em baixos valores de umidade a resistência elétrica atingiu valores extremamente altos, necessitando de equipamentos que medissem grandezas na ordem de dezenas de gigaohms, ou correntes na ordem de centenas de picoampères. A solução, evitando a construção de equipamentos excepcionalmente sensíveis, foi utilizar a formulação B que, apesar da sensibilidade restrita a uma única ordem de grandeza, apresentou resultados bastante satisfatórios e boa compatibilidade com os equipamentos disponíveis.

Quanto às possibilidades de utilização e aproveitamento das informações coletadas, o uso de um dispositivo microcontrolado programável tornou o projeto bastante versátil e mesmo numa configuração simples como a apresentada, necessitando apenas de uma atualização de *firmware* agregar novas funções ou adaptar as existentes.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Testar o desempenho dos elementos sensíveis em temperaturas diferentes da ambiente.

Avaliar a estabilidade dos elementos sensíveis por longos períodos de uso.

Implementar o sistema de regeneração térmica no protótipo.

Avaliar a possibilidade de melhorar a sensibilidade utilizando duas formulações distintas, com resposta em diferentes faixas de umidade, para a confecção da placa do sensor, unidas por laminação ou colagem de fita em camadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GREEN, J. and DYER, I. "Measurement of humidity," *Anaesthesia & Intensive Care Medicine*, vol. 10, pp. 45-47, 2009.
- [2] FRADEN, J. *Handbook of Modern Sensors: 3rd (Third) edition*: Springer-Verlag New York, LLC, 2009.
- [3] DUNN, W. C. *Introduction to Instrumentation, Sensors and Process Control*: Artech House Publishers, 2005.
- [4] SINCLAIR, I. *Sensors and Transducers, Third Edition*: Newnes, 2001.
- [5] SCHIFF, E. A. "Graph of Dewpoint vs. Air Temperature at Varying Relative Humidities Based on the Magnus-Tetens approximation," ed, 2008.
- [6] *The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook (Electrical Engineering Handbook)2 volume set*: CRC Press, 1998.
- [7] CHEN, Z. and LU, C. "Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms," *Sensor Letters*, vol. 3, pp. 274-295, 2005.
- [8] SHAH, J., ARORA, M., PUROHIT, L. P., and KOTNALA, R. K. "Significant increase in humidity sensing characteristics of praseodymium doped magnesium ferrite," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 167, pp. 332-337, 2011.
- [9] TRAVERSA, E. "Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 23, pp. 135-156, 1995.
- [10] CHOU, K.-S., LEE, T.-K., and LIU, F.-J. "Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 56, pp. 106-111, 1999.
- [11] MOULSON, A. J. and HERBERT, J. M. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*: Wiley, 2003.
- [12] YAMAZOE, N. and SHIMIZU, Y. "Humidity sensors: Principles and applications," *Sensors and Actuators*, vol. 10, pp. 379-398, 1986.
- [13] KULWICKI, B. M. "Humidity Sensors," *Journal of the American Ceramic*

- Society*, vol. 74, pp. 697-708, 1991.
- [14] FAGAN, J. G. and AMARAKOON, V. R. W. "Reliability and reproducibility of ceramic sensors. III - Humidity Sensors," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 72, pp. 119-130, 1993.
- [15] WANG, Z., CHANG, C.-L., ZHAO, X., QIAN, W., ZHANG, X., XIE, Z., HWANG, B.-H., HU, C., SHEN, J., and HUI, R. "MgAl₂O₄-based humidity-sensing material for potential application in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 190, pp. 351-355, 2009.
- [16] CAMBAZ, G. and TIMUÇIN, M. "Compositional Modifications in Humidity Sensing MgAl₂O₄ Ceramics," *Key Engineering Materials*, vol. 264-268, pp. 1265-1268, 2004.
- [17] LAOBUTHEE, A., WONGKASEMJIT, S., TRAVERSA, E., and LAINE, R. M. "MgAl₂O₄ spinel powders from oxide one pot synthesis (OOPS) process for ceramic humidity sensors," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 91-97, 2000.
- [18] UVAROVA, I. V., VYNNYK, I. B., ZENKOV, V. S., and SYROTYUK, M. M. "The ceramic humidity sensors on the base of MgAl₂O₄," *Key engineering materials*, pp. 240-243, 1997.
- [19] ROCHA, K. O. and ZANETTI, S. M. "Structural and properties of nanocrystalline WO₃/TiO₂-based humidity sensors elements prepared by high energy activation," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 157, pp. 654-661, 2011.
- [20] SAHA, D., GIRI, R., MISTRY, K. K., and SENGUPTA, K. "Magnesium chromate-TiO₂ spinel tape cast thick film as humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 107, pp. 323-331, 2005.
- [21] ANBIA, M. and FARD, S. E. M. "Improving humidity sensing properties of nanoporous TiO₂-10 mol% SnO₂ thin film by co-doping with La³⁺ and K⁺," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, pp. 215-221, 2011.
- [22] BAYHAN, M. and KAVASOĞLU, N. "A study on the humidity sensing properties of ZnCr₂O₄-K₂CrO₄ ionic conductive ceramic sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 117, pp. 261-265, 2006.
- [23] SHAH, J., KOTNALA, R. K., SINGH, B., and KISHAN, H. "Microstructure-dependent humidity sensitivity of porous MgFe₂O₄-CeO₂ ceramic," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 128, pp. 306-311, 2007.

- [24] DOROFTEI, C., POPA, P. D., and IACOMI, F. "Study of the influence of nickel ions substitutes in barium stannates used as humidity resistive sensors," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 173, pp. 24-29, 2012.
- [25] VIVIANI, M., BUSCAGLIA, M. T., BUSCAGLIA, V., LEONI, M., and NANNI, P. "Barium perovskites as humidity sensing materials," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 1981-1984, 2001.
- [26] WANG, W. and VIRKAR, A. V. "A conductimetric humidity sensor based on proton conducting perovskite oxides," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 98, pp. 282-290, 2004.
- [27] UPADHYAY, S. and KAVITHA, P. "Lanthanum doped barium stannate for humidity sensor," *Materials Letters*, vol. 61, pp. 1912-1915, 2007.
- [28] GUSMANO, G., MONTESPERELLI, G., TRAVERSA, E., BEARZOTTI, A., PETROCCO, G., D'AMICO, A., and NATALE, C. D. "Magnesium aluminium spinel thin film as a humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 7, pp. 460-463, 1992.
- [29] FÖLL, H. *Ionic Crystals*. Available: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html
- [30] CROCHEMORE, G. B. "Desenvolvimento de Sensores Cerâmicos de Umidade," ed, 2005.
- [31] SARKAR, R., TRIPATHI, H. S., and GHOSH, A. "Reaction sintering of different spinel compositions in the presence of Y_2O_3 ," *Materials Letters*, vol. 58, pp. 2186-2191, 2004.
- [32] GUSMANO, G., MONTESPERELLI, G., TRAVERSA, E., and MATTOGNO, G. "Microstructure and Electrical Properties of $MgAl_2O_4$ Thin Films for Humidity Sensing," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, pp. 743-750, 1993.
- [33] ANBIA, M. and MOOSAVI FARD, S. E. "A humidity sensor based on KCl-doped nanoporous $Ti_{0.9}Sn_{0.1}O_2$ thin films prepared by the sol-gel method," *Scientia Iranica*, 2012.
- [34] ZHANG, W., WANG, R., ZHANG, Q., and LI, J. "Humidity sensitive properties of K-doped mesoporous silica SBA-15," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 73, pp. 517-522, 2012.
- [35] SU, M., WANG, J., and HAO, Y. "Development of Y^{3+} and Mg^{2+} -doped zirconia thick film humidity sensors," *Materials Chemistry and Physics*,

vol. 126, pp. 31-35, 2011.

- [36] WANG, L., HE, Y., HU, J., QI, Q., and ZHANG, T. "DC humidity sensing properties of BaTiO₃ nanofiber sensors with different electrode materials," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 153, pp. 460-464, 2011.
- [37] MAYER, F. "Innovation for commercial Sensors: From stepping into an opportunity Gap to continuous Innovation," *Procedia Engineering*, vol. 5, pp. 1-4, 2010.
- [38] JUHÁSZ, L. and MIZSEI, J. "Humidity sensor structures with thin film porous alumina for on-chip integration," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 6198-6201, 2009.
- [39] QIU, Y. Y., AZEREDO-LEME, C., ALCÁCER, L. R., and FRANCA, J. E. "A CMOS humidity sensor with on-chip calibration," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 92, pp. 80-87, 2001.
- [40] LAINE, R. M., MUELLER, B. L., and HINKLIN, T., "United States Patent: 5418298 - Neutral and mixed neutral/anionic polymetallooxanes," 5418298, 1995.
- [41] PECHINI, M. P., "United States Patent: 3330697 - Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor," 3330697, 1967.
- [42] CAROTTA, M. C., BENETTI, M., FERRARI, E., GIBERTI, A., MALAGÙ, C., NAGLIATI, M., VENDEMIATI, B., and MARTINELLI, G. "Basic interpretation of thick film gas sensors for atmospheric application," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 126, pp. 672-677, 2007.
- [43] YICK, J., MUKHERJEE, B., and GHOSAL, D. "Wireless sensor network survey," *Computer Networks*, vol. 52, pp. 2292-2330, 2008.
- [44] LEE, N. Y., HWANG, I. S., and YOO, H.-I. "New leak detection technique using ceramic humidity sensor for water reactors," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 205, pp. 23-33, 2001.
- [45] MICHELL, I. "Using ceramic moisture sensors to confirm the moisture content of hydrogen within fuel cells," ed, 2009.
- [46] MERCADELLI, E., SANSON, A., PINASCO, P., RONCARI, E., and GALASSI, C. "Influence of carbon black on slurry compositions for tape cast porous piezoelectric ceramics," *Ceramics International*, vol. 37, pp.

2143-2149, 2011.

- [47] MISTLER, R. E. and TWINAME, E. R. *Tape Casting: Theory and Practice*: Wiley-American Ceramic Society, 2010.
- [48] *Tape development | multilayer.4m-association.org*. Available: <http://multilayer.4m-association.org/node/37>
- [49] DIAS, T. "Eletrólitos mono e multicamadas de céria e zircônia preparados por colagem de fita," 2009.
- [50] PALLAS-ARENY, R. and WEBSTER, J. G. *Sensors and Signal Conditioning*: John Wiley & Sons, 1993.
- [51] CARTER, B. and MANCINI, R. *Op Amps for Everyone, Third Edition*: Newnes, 2009.
- [52] JUNG, W. *Op Amp Applications Handbook*: Newnes, 2004.
- [53] WILMSHURST, T. *Designing Embedded Systems with PIC Microcontrollers: Principles and Applications*: Newnes, 2006.
- [54] NIITA, T. "Development and application of ceramic humidity sensors," *Chemical Sensors Technology*, vol. 1, pp. 57-78, 1988.
- [55] ITO, A. R. P., CROCHEMORE, G. B., and SOUZA, D. M. P. F. D. "Magnesium aluminate as a humidity sensor: characterization by impedance spectroscopy - artigo a ser submetido.."
- [56] BASU, S., SAHA, M., CHATTERJEE, S., MISTRY, K. K., BANDYOPADHAY, S., and SENGUPTA, K. "Porous ceramic sensor for measurement of gas moisture in the ppm range," *Materials Letters*, vol. 49, pp. 29-33, 2001.
- [57] BIJU, K. P. and JAIN, M. K. "Sol-gel derived TiO₂:ZrO₂ multilayer thin films for humidity sensing application," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 128, pp. 407-413, 2008.
- [58] BJÖRKQVIST, M., SALONEN, J., PASKI, J., and LAINE, E. "Characterization of thermally carbonized porous silicon humidity sensor," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 112, pp. 244-247, 2004.
- [59] CAVALIERI, A., CARONNA, T., NATALI SORA, I., and TULLIANI, J. M. "Electrical characterization of room temperature humidity sensors in

- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10$)," *Ceramics International*, vol. 38, pp. 2865-2872, 2012.
- [60] EROL, A., OKUR, S., YAĞMURCUKARDEŞ, N., and ARİKAN, M. Ç. "Humidity-sensing properties of a ZnO nanowire film as measured with a QCM," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 152, pp. 115-120, 2011.
- [61] HSUEH, H. T., HSUEH, T. J., CHANG, S. J., HUNG, F. Y., TSAI, T. Y., WENG, W. Y., HSU, C. L., and DAI, B. T. "CuO nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 156, pp. 906-911, 2011.
- [62] HU, S. and FU, G. "Humidity-sensitive properties based on liquid state LiZnVO_4 -doped SnO_2 ," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 163, pp. 481-485, 2010.
- [63] SHENG, M., GU, L., KONTIC, R., ZHOU, Y., ZHENG, K., CHEN, G., MO, X., and PATZKE, G. R. "Humidity sensing properties of bismuth phosphates," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 166–167, pp. 642-649, 2012.
- [64] SU, P.-G. and CHEN, C.-Y. "Humidity sensing and electrical properties of Na- and K-montmorillonite," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 129, pp. 380-385, 2008.
- [65] SU, P.-G. and LIN, P.-H. "Electrical and humidity sensing properties of K^+ -nano-mica film," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 161, pp. 838-844, 2012.
- [66] VARGHESE, O. K., GONG, D., PAULOSE, M., ONG, K. G., GRIMES, C. A., and DICKEY, E. C. "Highly Ordered Nanoporous Alumina Films: Effect of Pore Size and Uniformity on Sensing Performance," *Journal of Materials Research*, vol. 17, pp. 1162-1171, 2002.
- [67] WANG, Y. and YEOW, J. T. W. "Humidity Sensing of Ordered Macroporous Silicon With HfO_2 Thin-Film Surface Coating," *Sensors Journal, IEEE*, vol. 9, pp. 541-547, 2009.
- [68] ZHANG, Y., ZHENG, X., and ZHANG, T. "Characterization and humidity sensing properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ powder synthesized by metal-organic decomposition," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 156, pp. 887-892, 2011.
- [69] XU, C.-N., MIYAZAKI, K., and WATANABE, T. "Humidity sensors using manganese oxides," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 46, pp. 87-

96, 1998.

- [70] JOANNI, E. and BAPTISTA, J. L. "ZnO-Li₂O humidity sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 17, pp. 69-75, 1993.
- [71] PELINO, M., COLELLA, C., CANTALINI, C., FACCIO, M., FERRI, G., and D'AMICO, A. "Microstructure and electrical properties of an α -hematite ceramic humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 7, pp. 464-469, 1992.

APÊNDICE A

Tabela A.1 – Materiais cerâmicos sensíveis à umidade pelo mecanismo de condução protônica, faixas de detecção, tempo de resposta, temperatura em que foram testados e processos utilizados.

Ano	Autor	Material	Faixa de Detecção: Mín/Máx	Tempo de Resposta/ Recuperação	Temperatura de Teste (°C)	Processo de conformação
2012	Anbia [1]	Ti _{0,9} Sn _{0,1} O ₂ em filmes finos nanoporosos dopados com KCl	11 a 95%	11 s 14 s	25	Serigrafia
2012	Anbia [2]	Filme fino de ZnO nanoporoso dopado com Ce preparado pelo método sol-gel	11 a 95%	13 s 17 s	25	Serigrafia
2012	Bauskar [3]	Cristalitos cúbicos de ZnSnO ₃ obtidos por síntese hidrotermal	11 a 97%	7 s 16 s	Ambiente	<i>Spin-coating</i>
2012	Cavalieri [4]	La _{0,8} Sr _{0,2} Fe _{1-x} Cu _x O ₃ em substrato de α -Al ₂ O ₃	15 a 87%	300 s	Ambiente	Serigrafia
2012	Doroftei [5]	Ba _{0,5} Ni _{0,5} SnO ₃ poroso preparado por auto-combustão	22 a 98%	6 min 7 min	5-45	Prensagem biaxial
2012	Jamil [6]	Nanofibras eletrofiadas de TiO ₂ sobre SiO ₂	40 a 90%	1 s 4 s	Ambiente	<i>Electrospinning</i>
2012	Parthibavarman [7]	Nano-hastes de Zn ₂ SnO ₄ tratadas em micro-ondas	11 a 95%	23 s 28 s	25	Prensagem
2012	Sheng [8]	BiPO ₄ cúbico e monoclinico sobre substrato de quartzo	11 a 95%	900 s 100 s	Ambiente	Aplicação por "doctor blade"
2012	Su [9]	Hetero-nanofibras eletrofiadas de ZrO ₂ :TiO ₂	11 a 97%	< 5 s < 20 s	15-40	<i>Electrospinning</i>
2012	Su [10]	Nano-mica com K ⁺ em substrato de Al ₂ O ₃	20 a 90%	100 s 150 s	15-35	<i>Spin-coating</i>
2012	Tu [11]	SiO ₂ mesoporosa	11 a 95%	40 s 100 s	20	Recobrimento simples
2012	Xia [12]	Nanofibras de Ba _{0,8} Sr _{0,2} TiO ₃	11 a 95%	8 s 5 s	Ambiente	<i>Electrospinning</i>
2012	You [13]	Nano-hastes e nanopartículas de ZnWO ₄ nanocristalino	11 a 98%	~50 s	Ambiente	Recobrimento simples

Ano	Autor	Material	Faixa de Detecção: Mín/Máx	Tempo de Resposta/ Recuperação	Temperatura de Teste (°C)	Processo de conformação
2012	Zhang [14]	SiO ₂ mesoporosa dopada com K ⁺	11 a 95%	10 s 25 s	Ambiente	Serigrafia
2011	Anbia [15,16]	Filme fino de Ti _{0.9} Sn _{0.1} O ₂ co-dopado com K ⁺ e La ³⁺ sobre substrato de Al ₂ O ₃	11 a 95%	11 s 18 s	25	Recobrimento por imersão
2011	Erol [17]	Filme de nano fios de ZnO	48 a 88%	104 s 125 s	23	Deposição em substrato de Si
2011	Gu [18]	Nano-hastes de ZnO preparadas por síntese hidrotérmica cobertas por deposição de TiO ₂ via sol-gel	11 a 95%	775 s 20 s	Ambiente	<i>Spin-coating</i>
2011	Horzum [19]	Fibras eletrofiadas de ZnO	10 a 90%	0,5 s 1,5 s	25	<i>Electrospinning</i>
2011	Parthibavarman [20]	Nanopartículas de SnO ₂ tratadas em micro-ondas	5 a 95%	32 s 25 s	25	Prensagem
2011	Rocha [21]	WO ₃ /TiO ₂ nanocristalino	11 a 95%	N/D	Ambiente	Prensagem uniaxial
2011	Shah [22]	MgFe ₂ O ₄ dopado com Pr	10 a 90%	90 s 120 s	25	Prensagem
2011	Su [23]	Filme espesso de ZrO ₂ dopado com Y ³⁺ e Mg ²⁺	11 a 95%	5-30 s 5 s	20-50	Serigrafia
2011	Sun [24]	Filme poroso compósito de TiO ₂ /NaPSS sobre substrato de Al ₂ O ₃	11 a 97%	2 s 32-40 s	Ambiente	Recobrimento por imersão
2011	Wang [25]	Nanofibras de BaTiO ₃ em substrato de SiO ₂	11 a 95%	20-30 s 3-9 s	Ambiente	<i>Electrospinning</i>
2011	Wang [26]	Perovskita La _{1-x} K _x Co _{0.3} Fe _{0.7} O _{3-δ} sobre substrato cerâmico	11 a 95%	32 s 50 s	25	Serigrafia
2011	Yuan [27]	Compósito de Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ mesoporoso	11 a 95%	20 s 40 s	Ambiente	Serigrafia
2011	Zhang [28]	Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -Bi _{0.5} K _{0.5} TiO ₃	11 a 95%	18-188 s	25	<i>Spin-coating</i>
2010	Hu [29]	SnO ₂ -LiZnVO ₄	11 a 93%	60 s 100 s	Ambiente	Prensagem
2010	Liu [30]	In ₂ O ₃ mesoporoso	11 a 95%	10 s 15 s	20	Nanocolagem

Ano	Autor	Material	Faixa de Detecção: Min/Máx	Tempo de Resposta/ Recuperação	Temperatura de Teste (°C)	Processo de conformação
2009	Wang [31]	Filme fino de HfO ₂ sobre Si macroporoso ordenado	1 a 100%	6-7 min 7-10 min	25	Deposição
2008	Biju [32]	Filme fino multicamadas de TiO ₂ :ZrO ₂	30 a 97%	56 s 124 s	N/D	Spin-coating
2008	Neumeier [33]	Zeólitas do tipo H-ZSM-5	10 a 110 ppm _v	N/D	400 a 500	Estêncil
2008	Su [34]	Montmorilonita com Na e K	30 a 90%	40 s 120 s	25	Spin-coating
2007	Shah [35]	MgFe ₂ O ₄ -CeO ₂	10 a 90%	80-160 s 100-300 s	25	Prensagem
2007	Upadhyay [36]	Ba _{0.99} La _{0.01} SnO ₃	10 a 95%	< 1 min	31	Prensagem
2006	Bayhan e Kavasoğlu [37,38]	ZnCr ₂ O ₄ -K ₂ CrO ₄ poroso	25 a 95%	N/D	Ambiente	Prensagem
2006	Wang [39]	SiO ₂ aerogel sobre substrato de Al ₂ O ₃	20 a 90%	38-51 s 21-44 s	15-35	Recobrimto por imersão
2005	Saha [40]	Filme espesso de MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂	0 a 85%	7 min 9 min	Ambiente	Colagem de fita
2004	Faia [41]	Filme espesso de TiO ₂ em substrato de Al ₂ O ₃	10 a 100%	N/D	23 e 93	Spin-coating
2004	Wang [42]	Ba ₃ Ca _{1.18} Nb _{1.82} O _{9-δ} (BCN18) poroso	P _{H₂O} = 0,002 a 0,31 atm	~190 s	500-700	Prensagem isostática
2003	Cosentino [43]	ZrTiO ₄ poroso	32 a 85%	N/D	Ambiente	Prensagem
2002	Arshak [44]	Filme espesso de ferrita MnZn tipo espinélio	30 a 90%	17-28 s 11-25 s	23	Serigrafia
2002	Suri [45]	Nanocompósito de α-Fe ₂ O ₃ com polipirrole	20 a 90%	N/D	N/D	Prensagem
2001	Basu [46,47]	Al ₂ O ₃ poroso	50 a 100 ppm _v	< 4 min 2 min	N/D	Prensagem
2001	Niranjan [48]	Filme fino bi-camada de ZrO ₂ e SnO ₂ em substrato de vidro	30 a 90%	N/D	N/D	Pirólise de pulverização e recobrimento por imersão

Ano	Autor	Material	Faixa de Detecção: Mín/Máx	Tempo de Resposta/ Recuperação	Temperatura de Teste (°C)	Processo de conformação
2001	Viviani [49]	Perovskitas BaMO ₃ (M = Hf, Sn, Ti ou Zr), com destaque para BaTiO ₃ dopado com La	20 a 80%	10-100 s	Ambiente	Prensagem isostática
2000	Hassen [50]	SrCeO ₃ dopado com Nb ou Yb	P _{H₂O} = 0,10 a 0,50 atm	segundos a horas	~300	Prensagem isostática
1999	Chou [51]	Fibra cerâmica (Al ₂ O ₃ 49.7%, SiO ₂ 15% e ZrO ₂ 35%), caulinita e carboximetilcelulose sódica	10 a 90%	4-9 min	N/D	Prensagem
1998	Vinnik [52]	ZrO ₂	10 a 100%	N/D	N/D	Prensagem biaxial
1998	Xu [53]	Óxidos de manganês (MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ e Mn ₃ O ₄)	0 a 90%	2-5 min	23	Recobrimento simples
1997	Qu [54]	Filme espesso de MnWO ₄ com adição de LiCl sobre substrato de Al ₂ O ₃	25 a 95%	10 s	0-60	Serigrafia
1996	Mulla [55]	ZrO ₂ com a superfície modificada	30 a 95%	segundos	25	Prensagem
1993	Joanni [56]	ZnO-Li ₂ O	5 a 90%	6 min	23	Prensagem uniaxial
1992	Pelino [57]	α-Fe ₂ O ₃	0 a 95%	8-12 min 3-8 min	25	Prensagem

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO APÊNDICE A

- [1] ANBIA, M. and MOOSAVI FARD, S. E. "A humidity sensor based on KCl-doped nanoporous $Ti_{0.9}Sn_{0.1}O_2$ thin films prepared by the sol-gel method," *Scientia Iranica*, 2012.
- [2] ANBIA, M. and FARD, S. E. M. "Humidity sensing properties of Ce-doped nanoporous ZnO thin film prepared by sol-gel method," *Journal of Rare Earths*, vol. 30, pp. 38-42, 2012.
- [3] BAUSKAR, D., KALE, B. B., and PATIL, P. "Synthesis and humidity sensing properties of $ZnSnO_3$ cubic crystallites," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 161, pp. 396-400, 2012.
- [4] CAVALIERI, A., CARONNA, T., NATALI SORA, I., and TULLIANI, J. M. "Electrical characterization of room temperature humidity sensors in $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10$)," *Ceramics International*, vol. 38, pp. 2865-2872, 2012.
- [5] DOROFTEI, C., POPA, P. D., and IACOMI, F. "Study of the influence of nickel ions substitutes in barium stannates used as humidity resistive sensors," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 173, pp. 24-29, 2012.
- [6] JAMIL, H., BATOOL, S. S., IMRAN, Z., USMAN, M., RAFIQ, M. A., WILLANDER, M., and HASSAN, M. M. "Electrospun titanium dioxide nanofiber humidity sensors with high sensitivity," *Ceramics International*, vol. 38, pp. 2437-2441, 2012.
- [7] PARTHIBAVARMAN, M., VALLALPERUMAN, K., SEKAR, C., RAJARAJAN, G., and LOGESWARAN, T. "Microwave synthesis, characterization and humidity sensing properties of single crystalline Zn_2SnO_4 nanorods," *Vacuum*, vol. 86, pp. 1488-1493, 2012.
- [8] SHENG, M., GU, L., KONTIC, R., ZHOU, Y., ZHENG, K., CHEN, G., MO, X., and PATZKE, G. R. "Humidity sensing properties of bismuth phosphates," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 166-167, pp. 642-649, 2012.
- [9] SU, M., WANG, J., DU, H., YAO, P., ZHENG, Y., and LI, X. "Characterization and humidity sensitivity of electrospun $ZrO_2:TiO_2$ hetero-nanofibers with double jets," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 161, pp. 1038-1045, 2012.
- [10] SU, P.-G. and LIN, P.-H. "Electrical and humidity sensing properties of

- K⁺-nano-mica film," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 161, pp. 838-844, 2012.
- [11] TU, J., LI, N., GENG, W., WANG, R., LAI, X., CAO, Y., ZHANG, T., LI, X., and QIU, S. "Study on a type of mesoporous silica humidity sensing material," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 166–167, pp. 658-664, 2012.
- [12] XIA, Y., FEI, T., HE, Y., WANG, R., JIANG, F., and ZHANG, T. "Preparation and humidity sensing properties of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ nanofibers via electrospinning," *Materials Letters*, vol. 66, pp. 19-21, 2012.
- [13] YOU, L., CAO, Y., SUN, Y. F., SUN, P., ZHANG, T., DU, Y., and LU, G. Y. "Humidity sensing properties of nanocrystalline ZnWO₄ with porous structures," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 161, pp. 799-804, 2012.
- [14] ZHANG, W., WANG, R., ZHANG, Q., and LI, J. "Humidity sensitive properties of K-doped mesoporous silica SBA-15," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 73, pp. 517-522, 2012.
- [15] ANBIA, M. and FARD, S. E. M. "Humidity sensing properties of La³⁺ and K⁺ co-doped Ti_{0.9}Sn_{0.1}O₂ thin films," *Journal of Rare Earths*, vol. 29, pp. 668-672, 2011.
- [16] ANBIA, M. and FARD, S. E. M. "Improving humidity sensing properties of nanoporous TiO₂–10 mol% SnO₂ thin film by co-doping with La³⁺ and K⁺," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, pp. 215-221, 2011.
- [17] EROL, A., OKUR, S., YAĞMURCUKARDEŞ, N., and ARIKAN, M. Ç. "Humidity-sensing properties of a ZnO nanowire film as measured with a QCM," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 152, pp. 115-120, 2011.
- [18] GU, L., ZHENG, K., ZHOU, Y., LI, J., MO, X., PATZKE, G. R., and CHEN, G. "Humidity sensors based on ZnO/TiO₂ core/shell nanorod arrays with enhanced sensitivity," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 159, pp. 1-7, 2011.
- [19] HORZUM, N., TAŞÇIOĞLU, D., OKUR, S., and DEMIR, M. M. "Humidity sensing properties of ZnO-based fibers by electrospinning," *Talanta*, vol. 85, pp. 1105-1111, 2011.
- [20] PARTHIBAVARMAN, M., HARIHARAN, V., and SEKAR, C. "High-sensitivity humidity sensor based on SnO₂ nanoparticles synthesized by microwave irradiation method," *Materials Science and Engineering: C*,

vol. 31, pp. 840-844, 2011.

- [21] ROCHA, K. O. and ZANETTI, S. M. "Structural and properties of nanocrystalline WO_3/TiO_2 -based humidity sensors elements prepared by high energy activation," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 157, pp. 654-661, 2011.
- [22] SHAH, J., ARORA, M., PUROHIT, L. P., and KOTNALA, R. K. "Significant increase in humidity sensing characteristics of praseodymium doped magnesium ferrite," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 167, pp. 332-337, 2011.
- [23] SU, M., WANG, J., and HAO, Y. "Development of Y^{3+} and Mg^{2+} -doped zirconia thick film humidity sensors," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 126, pp. 31-35, 2011.
- [24] SUN, A., HUANG, H., CHU, C., and LI, Y. "Effect of the pore size of TiO_2 porous film on humidity sensitive properties of $\text{TiO}_2/\text{NaPSS}$ composite films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, pp. 1335-1339, 2011.
- [25] WANG, L., HE, Y., HU, J., QI, Q., and ZHANG, T. "DC humidity sensing properties of BaTiO_3 nanofiber sensors with different electrode materials," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 153, pp. 460-464, 2011.
- [26] WANG, Z., SHI, L., WU, F., YUAN, S., ZHAO, Y., and ZHANG, M. "Structure and humidity sensing properties of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 158, pp. 89-96, 2011.
- [27] YUAN, Q., LI, N., GENG, W., CHI, Y., TU, J., LI, X., and SHAO, C. "Humidity sensing properties of mesoporous iron oxide/silica composite prepared via hydrothermal process," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, pp. 334-340, 2011.
- [28] ZHANG, Y., ZHENG, X., and ZHANG, T. "Characterization and humidity sensing properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ powder synthesized by metal-organic decomposition," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 156, pp. 887-892, 2011.
- [29] HU, S. and FU, G. "Humidity-sensitive properties based on liquid state LiZnVO_4 -doped SnO_2 ," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 163, pp. 481-485, 2010.

- [30] LIU, X., WANG, R., ZHANG, T., HE, Y., TU, J., and LI, X. "Synthesis and characterization of mesoporous indium oxide for humidity-sensing applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 150, pp. 442-448, 2010.
- [31] WANG, Y. and YEOW, J. T. W. "Humidity Sensing of Ordered Macroporous Silicon With HfO₂ Thin-Film Surface Coating," *Sensors Journal, IEEE*, vol. 9, pp. 541-547, 2009.
- [32] BIJU, K. P. and JAIN, M. K. "Sol-gel derived TiO₂:ZrO₂ multilayer thin films for humidity sensing application," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 128, pp. 407-413, 2008.
- [33] S. NEUMEIER, T. E. "Zeolite based trace humidity sensor for high temperature applications in hydrogen atmosphere," *Sensors and Actuators B Chemical*, vol. 134, pp. 171-174, 2008.
- [34] SU, P.-G. and CHEN, C.-Y. "Humidity sensing and electrical properties of Na- and K-montmorillonite," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 129, pp. 380-385, 2008.
- [35] SHAH, J., KOTNALA, R. K., SINGH, B., and KISHAN, H. "Microstructure-dependent humidity sensitivity of porous MgFe₂O₄-CeO₂ ceramic," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 128, pp. 306-311, 2007.
- [36] UPADHYAY, S. and KAVITHA, P. "Lanthanum doped barium stannate for humidity sensor," *Materials Letters*, vol. 61, pp. 1912-1915, 2007.
- [37] BAYHAN, M. and KAVASOĞLU, N. "A study on the humidity sensing properties of ZnCr₂O₄-K₂CrO₄ ionic conductive ceramic sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 117, pp. 261-265, 2006.
- [38] KAVASOĞLU, N., KAVASOĞLU, A. S., and BAYHAN, M. "Comparative study of ZnCr₂O₄-K₂CrO₄ ceramic humidity sensor using computer controlled humidity measurement set-up," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 126, pp. 355-361, 2006.
- [39] WANG, C.-T. and WU, C.-L. "Electrical sensing properties of silica aerogel thin films to humidity," *Thin Solid Films*, vol. 496, pp. 658-664, 2006.
- [40] SAHA, D., GIRI, R., MISTRY, K. K., and SENGUPTA, K. "Magnesium chromate-TiO₂ spinel tape cast thick film as humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 107, pp. 323-331, 2005.

- [41] FAIA, P. M., FURTADO, C. S., and FERREIRA, A. J. "Humidity sensing properties of a thick-film titania prepared by a slow spinning process," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 101, pp. 183-190, 2004.
- [42] WANG, W. and VIRKAR, A. V. "A conductimetric humidity sensor based on proton conducting perovskite oxides," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 98, pp. 282-290, 2004.
- [43] COSENTINO, I. C., MUCCILLO, E. N. S., and MUCCILLO, R. "Development of zirconia-titania porous ceramics for humidity sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 96, pp. 677-683, 2003.
- [44] ARSHAK, K. I. and TWOMEY, K. "Investigation into a novel humidity sensor operating at room temperature," *Microelectronics Journal*, vol. 33, pp. 213-220, 2002.
- [45] SURI, K., ANNAPOORNI, S., SARKAR, A. K., and TANDON, R. P. "Gas and humidity sensors based on iron oxide-polypyrrole nanocomposites," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 81, pp. 277-282, 2002.
- [46] BASU, S., SAHA, M., CHATTERJEE, S., MISTRY, K. K., BANDYOPADHAY, S., and SENGUPTA, K. "Porous ceramic sensor for measurement of gas moisture in the ppm range," *Materials Letters*, vol. 49, pp. 29-33, 2001.
- [47] BASU, S., SAHA, M., CHATTERJEE, S., MISTRY, K. K., BANDYOPADHAY, S., and SENGUPTA, K. "Study of electrical characteristics of porous alumina sensors for detection of low moisture in gases," *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 182-186, 2001.
- [48] NIRANJAN, R. S., SATHAYE, S. D., and MULLA, I. S. "Bilayered tin oxide:zirconia thin film as a humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 81, pp. 64-67, 2001.
- [49] VIVIANI, M., BUSCAGLIA, M. T., BUSCAGLIA, V., LEONI, M., and NANNI, P. "Barium perovskites as humidity sensing materials," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 1981-1984, 2001.
- [50] HASSEN, M. A., CLARKE, A. G., SWETNAM, M. A., KUMAR, R. V., and FRAY, D. J. "High temperature humidity monitoring using doped strontium cerate sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 69, pp. 138-143, 2000.
- [51] CHOU, K.-S., LEE, T.-K., and LIU, F.-J. "Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol.

56, pp. 106-111, 1999.

- [52] VINNIK, I., UVAROVA, I., and ZENKOV, V. "Ceramic humidity sensors based on zirconium dioxide," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 37, pp. 632-634, 1998.
- [53] XU, C.-N., MIYAZAKI, K., and WATANABE, T. "Humidity sensors using manganese oxides," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 46, pp. 87-96, 1998.
- [54] QU, W. and MEYER, J.-U. "A novel thick-film ceramic humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 40, pp. 175-182, 1997.
- [55] MULLA, I. S., PRADHAN, S. D., and VIJAYAMOHANAN, K. "Humidity-sensing behaviour of surface-modified zirconia," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 57, pp. 217-221, 1996.
- [56] JOANNI, E. and BAPTISTA, J. L. "ZnO-Li₂O humidity sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 17, pp. 69-75, 1993.
- [57] PELINO, M., COLELLA, C., CANTALINI, C., FACCIO, M., FERRI, G., and D'AMICO, A. "Microstructure and electrical properties of an α -hematite ceramic humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 7, pp. 464-469, 1992.

ANEXO A



PIC18F/LF1XK50

20-Pin USB Flash Microcontrollers with nanoWatt XLP Technology

Universal Serial Bus Features:

- USB V2.0 Compliant SIE
- Full Speed (12 Mb/s) and Low Speed (1.5 Mb/s)
- Supports Control, Interrupt, Isochronous and Bulk Transfers
- Supports up to 16 Endpoints (8 bidirectional)
- 256-byte Dual Access RAM for USB
- Input-change interrupt on D+/D- for detecting physical connection to USB host

High Performance RISC CPU:

- C Compiler Optimized Architecture:
 - Optional extended instruction set designed to optimize re-entrant code
 - 256 bytes, data EEPROM
 - Up to 16 Kbytes linear program memory addressing
 - Up to 768 bytes linear data memory addressing
- Priority levels for Interrupts
- 8 x 8 Single-Cycle Hardware Multiplier

Flexible Oscillator Structure:

- CPU divider to run the core slower than the USB peripheral
- 16 MHz Internal Oscillator Block:
 - Software selectable frequencies, 31 kHz to 16 MHz
 - Provides a complete range of clock speeds from 31 kHz to 32 MHz when used with PLL
 - User tunable to compensate for frequency drift
- Four Crystal modes, up to 48 MHz
- External Clock modes, up to 48 MHz
- 4X Phase Lock Loop (PLL)
- Secondary oscillator using Timer1 at 32 kHz
- Fail-Safe Clock Monitor:
 - Allows for safe shutdown if primary or secondary oscillator stops
- Two-speed Oscillator Start-up

Special Microcontroller Features:

- Full 5.5V Operation – PIC18F1XK50
- 1.8V-3.6V Operation – PIC18LF1XK50
- Self-programmable under Software Control
- Programmable Brown-out Reset (BOR)
 - With software enable option
- Extended Watchdog Timer (WDT)
 - Programmable period from 4ms to 131s
- Single-supply 3V In-Circuit Serial Programming™ (ICSP™) via two pins

Extreme Low-Power Management PIC18LF1XK50 with nanoWatt XLP:

- Sleep mode: 24 nA
- Watchdog Timer: 450 nA
- Timer1 Oscillator: 790 nA @ 32 kHz

Analog Features:

- Analog-to-Digital Converter (ADC) module:
 - 10-bit resolution, 9 external channels
 - Auto acquisition capability
 - Conversion available during Sleep
 - Internal 1.024V Fixed Voltage Reference (FVR) channel
 - Independent input multiplexing
- Dual Analog Comparators
 - Rail-to-rail operation
 - Independent input multiplexing
- Voltage Reference module:
 - Programmable (% of VDD), 16 steps
 - Two 16-level voltage ranges using VREF pins
 - Programmable Fixed Voltage Reference (FVR), 3 levels
- On-chip 3.2V LDO Regulator – (PIC18F1XK50)

Peripheral Highlights:

- 14 I/O Pins plus 1 Input-only pin:
 - High-current sink/source 25 mA/25 mA
 - 7 Programmable weak pull-ups
 - 7 Programmable Interrupt-on-change pins
 - 3 programmable external interrupts
 - Programmable slew rate
- Enhanced Capture/Compare/PWM (ECCP) module:
 - One, two, three, or four PWM outputs
 - Selectable polarity
 - Programmable dead time
 - Auto-shutdown and Auto-restart
- Master Synchronous Serial Port (MSSP) module:
 - 3-wire SPI (supports all 4 modes)
 - I²C™ Master and Slave modes (Slave mode address masking)
- Enhanced Universal Synchronous Asynchronous Receiver Transmitter (EUSART) module:
 - Supports RS-485, RS-232 and LIN 2.0
 - RS-232 operation using internal oscillator
 - Auto-Baud Detect
 - Auto-Wake-up on Break
- SR Latch mode

Figura A.1 – Excerto da folha de dados do PIC18F14K50 onde constam informações e características principais do microcontrolador, Microchip Technology Inc.

PIC18F1XK50/PIC18LF1XK50

FIGURE 1-1: PIC18F/LF1XK50 BLOCK DIAGRAM

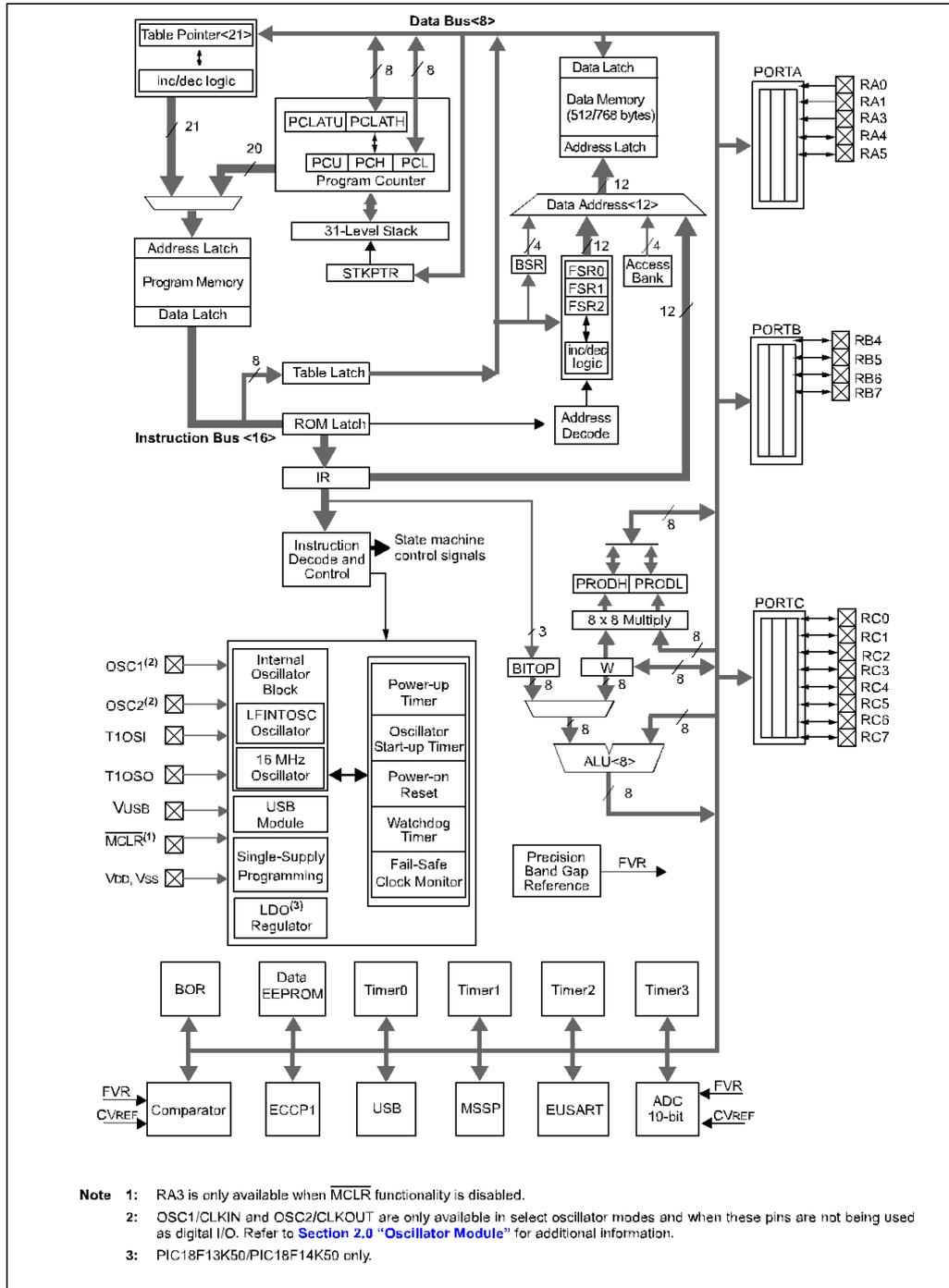


Figura A.2 – Diagrama de blocos do microcontrolador onde constam todos os seus periféricos e portas de I/O, Microchip Technology Inc.