



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE UMIDADE DE SOLO DE CERÂMICAS POROSAS DE TiO_2-ZrO_2 DOPADOS COM NIÓBIA

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)

Geraldo Pinto Britto Filho (EEL-USP/INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: geraldo@las.inpe.br

Dr^a. Maria do Carmo de Andrade Nono (LAS/CTE/INPE, Orientadora)
E-mail: maria@las.inpe.br

Doutorando Rodrigo de Matos Oliveira (LAS/CTE/INPE, Co-orientador)

E-mail: rodmatos@las.inpe.br

INPE

São José dos Campos

Julho de 2008

INPE – Laboratório associado de sensores e materiais – LAS, Centro de Tecnologias Especiais – CTE.

CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$
DOPADAS COM NIÓBIA PARA O DESENVOLVIMENTO DE
SENSORES DE UMIDADE DE SOLO.

Autor: Geraldo Pinto Britto Filho

Iniciação Científica na área de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientado pela Dr^a. Maria do Carmo de Andrade Nono e Co-orientado pelo Doutorando Rodrigo de Matos Oliveira.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por todas as conquistas por mim alcançadas nas quais sem Ele nada seria possível.

A minha família, por todo apoio, na qual me permitiu crescer intelectualmente.

A Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono, pela oportunidade dada ao meu desenvolvimento profissional, ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Centro de Tecnologias Espaciais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a meus companheiros de laboratório, por compartilhar comigo sua valorosa sabedoria e a todos meus amigos, muitos que apesar da distancia sempre me ajudaram com palavras de conforto, amizade e incentivo.

RESUMO

O projeto atual tem como propósito a continuação do trabalho que já vem sendo desenvolvido pelo Grupo de Pesquisas em Ciência e Engenharia de Superfícies de Sólidos e de Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas (Grupo SUCERA) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE. No relatório anterior, "Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE)", referente ao período 2006/2007, as pastilhas cerâmicas foram confeccionadas e, posteriormente, analisadas microestruturalmente através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Agora, neste trabalho foi efetuada a montagem do sensor propriamente dito, além de medidas preliminares para a avaliação da capacidade sensitiva das pastilhas cerâmicas. Como já descrito, é de suma importância o conhecimento das reações de superfície na cerâmica. No atual caso, a interação físico-química da água com a superfície é o objeto de estudo, pois são essas interações que determinam seu comportamento elétrico que é o parâmetro utilizado nas medidas a serem realizadas. As medidas foram efetuadas em solos previamente caracterizados física e quimicamente. O solo foi coletado em uma encosta que deslizou no Km 30 da Rodovia Floriano Rodrigues Pinheiro, SP-123, em Santo Antônio do Pinhal/SP. Este solo então foi submetido a alíquotas com volumes pré-determinados de água, e após cada volume eram efetuadas medidas, até que dessa forma se atingisse a saturação do solo. Os parâmetros de medição adotados foram a capacitância e a impedância da pastilha sensora a cada variação do teor de água no solo. Os resultados obtidos mostraram que as cerâmicas de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopadas com Nb_2O_5 apresentaram grande potencial sensor. Trata-se de um assunto de grande originalidade em termos mundiais, principalmente quanto à influência da microestrutura na capacidade de interações químicas e físicas de moléculas de água com a superfície do material do sensor.

ÍNDICE

Lista de figuras	6
CAPÍTULO 1	7
Introdução.....	7
1.1 Sensores de umidade	7
1.2. Objetivos	8
CAPÍTULO 2	9
Fundamentação teórica.....	9
2.1. Mecanismos de adsorção de água e condutividade elétrica nas Cerâmicas de sensoras umidade.....	9
2.2. Mecanismos da capacitância em sensores de umidade	13
2.3. Solo: constituição e interação com a água	17
CAPÍTULO 3	19
Materiais e métodos	19
3.1. Preparação das pastilhas.....	19
3.2. Encapsulamento do capacitor.....	20
3.3. Medidas	21
CAPÍTULO 4.....	22
Resultados e discussão.....	22
4.1. Medidas elétricas obtidas pela ponte RLC.....	22
CAPÍTULO 5.....	24
CONCLUSÃO.....	24
CAPÍTULO 6.....	25
Referências bibliográficas	25

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Mecanismo de dissociação da molécula de água.....	10
FIGURA 2: Aproximação de moléculas de água na superfície cerâmica.....	11
FIGURA 3 : Superfície cerâmica ligada quimicamente a hidroxilas provenientes da dissociação das moléculas de água.....	11
FIGURA 4: de água formando a camada fisiossorvida.....	11
FIGURA 5: Campo elétrico gerado devido ao acúmulo de cargas nas placas condutoras.....	13
FIGURA 6: Domínios polarizados pelo campo elétrico gerado.....	14
FIGURA 7: Campo elétrico induzido pela polarização dos domínios (\vec{E}_i) e o campo elétrico resultante (\vec{E}_R).....	14
FIGURA 8: Relação entre umidade e capacitância.....	16
FIGURA 9: Pastilha com filme de ouro depositado em ambos os lados e Com fios de estanho soldados.....	20
FIGURA 10: Sensor de umidade de solo.....	21
FIGURA 11: Gráfico da capacitância e impedância dos sensores sinterizados em 1000 °C	22
FIGURA 12: Gráfico da capacitância e impedância dos sensores sinterizados em 1200 °C	23

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Sensores de umidade

Uma das principais metas do Grupo SUCERA que atua no desenvolvimento de cerâmicas avançadas do Instituto Nacional de Pesquisas (INPE) tem sido, ao longo dos últimos 10 anos, o desenvolvimento de sensores de umidade [1-3], entre os quais se destaca o sensor de umidade de solo que tem despertado grande atenção devido aos reais impactos positivos que pode causar na sociedade [4-7].

O domínio de técnicas para confecção do sensor, baseados na literatura e em artigos científicos, pode nos levar a boas respostas, devido a um melhor conhecimento do aspecto microestrutural bem como o dimensionamento de poros da cerâmica, fatores que tem direta influência na área superficial específica do material que é o sítio ativo das reações superficiais entre a cerâmica e a água.

As cerâmicas sensoras anteriormente confeccionadas foram obtidas através da mistura dos pós-convencionais de titânia e zircônia dopados posteriormente com 1, 5, 10, 15 e 20 % de nióbia (porcentagem em massa) que em seguida foram sinterizadas nas temperaturas de 1000 e 1200 °C. Após processadas, as cerâmicas foram analisadas quanto à microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a observação dos tamanhos e formatos dos poros, além do grau de intercomunicação entre eles, e quanto as fases cristalinas presentes, por difração de raios X (DRX) para constatar se houve ou não formação de nova fase.

Uma das maneiras com que o transporte elétrico ocorre no interior da cerâmica está ligado à espessura das camadas formadas pelas moléculas de água adsorvidas química e fisicamente ao longo de sua superfície, logo, é uma função direta do valor da umidade do solo.

1.2. Objetivos específicos:

- Caracterizar cerâmicas porosas de TiO₂-ZrO₂ dopadas com porcentagens controladas de nióbia através de medições de sua condutividade elétrica, quando imersas em diferentes tipos de solo com diferentes quantidades de umidade e
- Relacionar os valores de condutividade elétrica com a porosidade, a composição das cerâmicas e dos tipos de solos testados.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Mecanismos de adsorção de água e condutividade elétrica nas cerâmicas sensoras de umidade

Os materiais geralmente usados como sensores de umidade são aqueles que variam seus parâmetros elétricos quando submetidos a ambientes com variação de umidade.

Os mecanismos de sensibilidade nos sensores de umidade ocorre com o decréscimo da impedância do material e aumento da capacitância, conforme se aumenta o teor de água no solo. Íons e elétrons, individual ou juntamente, são responsáveis pelo transporte de carga no interior. As propriedades dielétricas do material cerâmico estão intimamente associadas com a estrutura dos cristais.

Os sensores de cerâmicas contêm dois tipos de mecanismos de adsorção de água: a adsorção química e a adsorção física. A natureza do material cerâmico e do mecanismo de adsorção de água (que ocorre inicialmente com a dissociação inicial da água, adsorvendo quimicamente o grupo Hidroxila) são fatores que irão determinar os tipos de alterações nos parâmetros elétricos do elemento sensor. A influência das reações de superfície como a que ocorre nos contornos de grão é de grande importância; o transporte elétrico no volume também representa um papel significativo no comportamento dielétrico do óxido e a sua reatividade [8, 9].

A condutividade dos elementos sensores cerâmicos pode ser de dois tipos: eletrônica ou iônica [10]. A natureza do transporte elétrico é determinada pela espessura da camada adsorvida de água nos poros onde inicialmente, em baixas umidades, ocorre o transporte elétrico através do salto de prótons entre as hidroxilas da camada quimissorvida, é um sistema de condução onde é necessária elevada energia de ativação para que a ligação covalente entre o hidrogênio e o oxigênio seja quebrada para que desse modo o H^+ seja desprendido e inicie dessa forma a condução. Com o aumento da umidade ocorre o transporte eletrolítico de

acordo com a reação química denominada *Grotthus chain* (Fig.1), onde os prótons saltam entre moléculas de água da camada fisissorvida. Este é um processo onde a energia necessária para que haja condução elétrica é menor já que esse mecanismo de transporte é energeticamente favorável em água líquida.

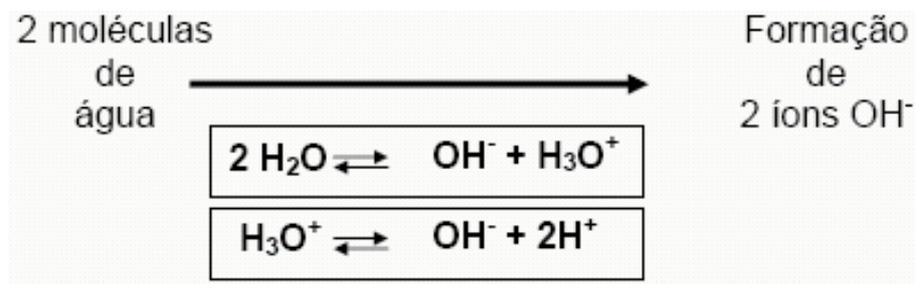


Figura 1. Mecanismo de dissociação da molécula de água.

A Fig.2 mostra o processo de adsorção da molécula de água na superfície cerâmica, vale ressaltar que não existe compartilhamento de elétrons entre o metal e o oxigênio da cerâmica já que se trata de ligação iônica. Com a aproximação de uma molécula de água na superfície cerâmica, observa-se a diferença de densidade de carga dos átomos constituintes da superfície bem como o início da dissociação das moléculas de água onde ocorre a formação da camada quimissorvida, camada esta formada apenas por hidroxilas.(Fig.3)

Como mostra a Fig. 4, as duas primeiras camadas fisissorvidas não possuem mobilidade, isso ocorre devido às pontes duplas de hidrogênio, após estas, e até a condensação nos poros existem apenas pontes de hidrogênio simples.

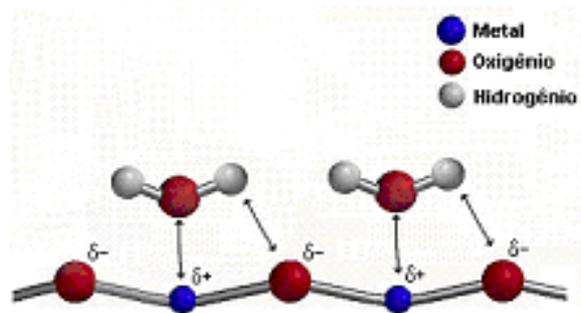


Figura 2. Aproximação de moléculas de água na superfície cerâmica.

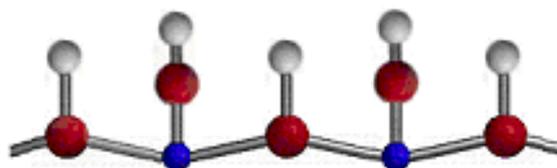


Figura 3. Superfície cerâmica ligada quimicamente a hidroxilas provenientes da dissociação das moléculas de água.

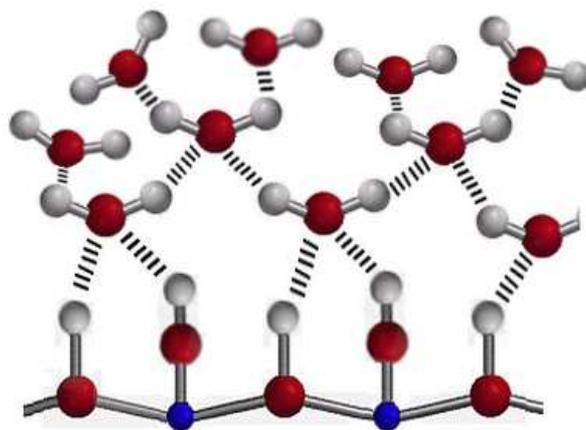


Figura 4. Moléculas de água formando a camada fisiossorida.

A formação de água líquida nos poros das cerâmicas começa a ocorrer quando estes se encontram saturados com vapor de água. Foi visto que a 23 °C começa a ocorrer a condensação nos mesoporos com tamanhos de 20 Å quando a umidade relativa situa-se por volta de 15%, essa condensação continua até atingir poros de diâmetros de 1000 Å sob uma atmosfera saturada [11].

Devido a dimensão do poro ser um fator influente na condensação de moléculas de água, é de profundo interesse ter um controle de seu diâmetro bem como a maneira com que estes poros se mostram distribuídos por toda extensão da superfície sensora, além disso é necessário haver conectividade entre eles e é desejável também que estas cerâmicas tenham a capacidade de saída fácil da água.

As reações de superfície, causadas pela adsorção de outras moléculas de gases, também podem modificar as respostas à umidade. Para minimizar estes efeitos é necessário o uso de dopantes que possam melhorar a estabilidade dos sensores de material cerâmico [8,9].

De acordo com o aumento da umidade, os poros de maior diâmetro podem ser preenchidos com moléculas de água, e a fórmula que relaciona esses dois fatores é a **Equação de Kelvin** :

$$r_k = \frac{2\gamma M}{\rho R T \ln \left(\frac{P_s}{P} \right)}$$

Onde:

r_k = raio de Kelvin

γ = tensão superficial

M = peso molecular da água

ρ = densidade da água

R = constante dos gases

P_s = pressão de vapor da água na saturação

P = pressão de vapor

2.2. Mecanismos da capacitância em sensores de umidade

A capacitância representa uma medida da quantidade de carga que o capacitor pode armazenar em suas placas, ou seja, é sua capacidade de armazenamento.

Ao se aplicar uma diferença de potencial entre as placas condutoras, os elétrons de um lado da placa fluem para a outra placa ficando, desse modo, uma placa carregada positiva e outra negativamente. Isso ocorre até que a diferença de potencial através das placas se iguale a voltagem aplicada. Como há uma diferença de potencial entre as placas é gerado um campo elétrico entre elas (Fig.5).

Como o material dielétrico não possui elétrons livres devido ao fato dos elétrons não deixarem seus átomos, estes mesmos átomos alinham-se ao campo elétrico existente formando dipolos. Independente das moléculas terem dipolos permanentes ou não, as moléculas adquirem momento dipolo por indução quando colocadas em um campo elétrico externo (Fig.6).

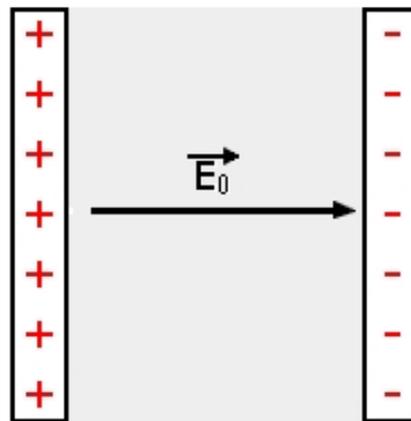


Figura 5. Campo elétrico gerado devido ao acúmulo de cargas nas placas condutoras.

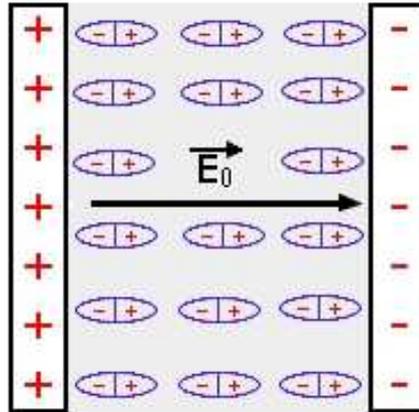


Figura 6. Domínios polarizados pelo campo elétrico gerado.

Ao se alinharem, os dipolos geram um campo elétrico no sentido contrario ao externo (\vec{E}_0), anulando-o parcialmente (Fig.7).

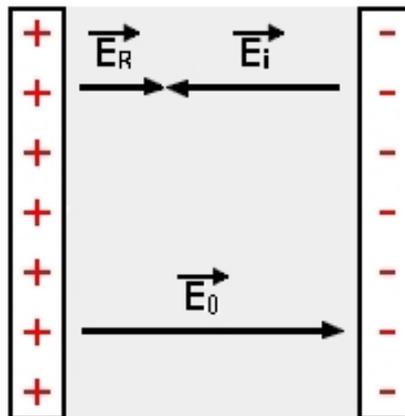


Figura 7. Campo elétrico induzido pela polarização dos domínios (\vec{E}_i) e o campo elétrico resultante (\vec{E}_R).

Onde :

\vec{E}_0 = Seria o campo elétrico gerado pelas placas condutoras se não houvesse polarização.

\vec{E}_i = É o campo elétrico proveniente do alinhamento dos dipolos

\vec{E}_R = É o campo elétrico resultante.

Entretanto, com ou sem dielétrico, o campo elétrico total deve permanecer inalterado se a mesma V e a mesma distância d entre as placas forem mantidas já que é válida a relação $E=V/d$. Sendo assim, para garantir que E se mantenha constante a quantidade de carga nas placas deve aumentar, aumentando assim a capacitância, pois $C=Q/V$.

Com o exposto acima, o dielétrico é quem determina o número de linhas de campo elétrico entre as duas placas, e também a densidade de fluxo, isto é, o número e linhas por unidade de área.

A razão entre a densidade de fluxo e a intensidade do campo elétrico é a permissividade do dielétrico (ϵ).

$$\epsilon = \Phi/E$$

A permissividade é a medida da facilidade com que o dielétrico permite o estabelecimento de linhas de campo em seu interior. Quanto maior a permissividade, maior a quantidade de carga depositada nas placas.

Com o aumento da umidade, a capacitância aumenta como no gráfico esquemático a seguir (Fig.8).

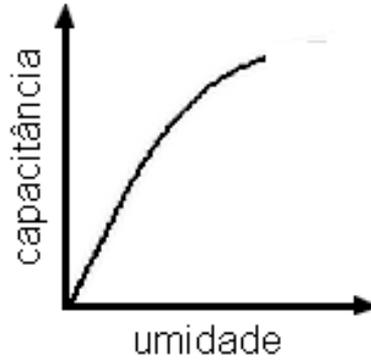


Figura 8. Relação entre umidade e capacitância.

A capacitância pode ser definida de acordo com a equação descrita abaixo:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_R \cdot (A/d)$$

Onde:

ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo

ϵ_R = constante dielétrica relativa do material

A = área das placas condutoras

d = distância entre as placas condutoras

No sensor desenvolvido nesse trabalho, a capacitância aumenta com o aumento da umidade de acordo com o explicado acima, porém, ϵ_0 , A e d são constantes, sendo assim o valor da capacitância aumenta por uma variação de ϵ_R ,

variação essa causada pelo teor de água presente no interior da cerâmica. Desse modo podemos escrever a capacitância como sendo uma função apenas de ϵ_R .

$$C = f(\epsilon_R)$$

O motivo pelo qual a água faça com que a constante relativa do material (ϵ_R) aumente e, conseqüentemente, o valor da capacitância reside no fato de que o material dielétrico possui um número X de domínios polarizáveis, dos quais o valor de ϵ_R é obtido, no entanto ao adsorver moléculas de água (que são polares) estas podem ser também polarizadas. A quantidade de moléculas Y que pode ser polarizada é aproximadamente a quantidade de H₂O fisiossorvida nos poros, já que somente moléculas fisiossorvidas possuem “liberdade” de orientação quando expostas a um campo elétrico externo.

Ao polarizar esse número Y de moléculas de H₂O, o número de dipolos aumenta, portanto o campo elétrico gerado por indução (\vec{E}_i) cresce neutralizando parte do campo elétrico externo (\vec{E}_0) que deve manter seu valor constante por não haver variação de V nem d .

Como a relação $\vec{E}_0 = \vec{E}_R$ deve ser satisfeita, mais cargas devem se acumular nas placas, devido a isso o valor da capacitância aumenta.

2.3. Solo: constituição e interação com a água

Podemos considerar o solo como sendo uma solução contendo eletrólitos tais como: metais alcalinos, alcalinos terrosos, cloretos, sulfatos entre outros além da presença de compostos orgânicos provenientes de animais e vegetais.

A diferença dessa composição juntamente com a granulometria das partículas que o constituem são os critérios utilizados para definir qual é o tipo de solo.

O diâmetro das partículas e a forma com que se agregam geram dois tipos de poros: os macroporos com diâmetros maiores que 0.05 mm e os microporos com diâmetros menores que 0.05 mm.

A água que penetra no solo poderá ter diversos destinos: permanecer nos poros; ser absorvida pelas raízes das plantas e evapo-transpiradas de volta à atmosfera; subir pelo processo de capilaridade e ser evaporada e percolar através do solo para uma maior profundidade no perfil do solo, processo conhecido como drenagem profunda. De acordo com o conteúdo e a natureza de retenção de umidade, reconhecem-se três estados de solo: molhado, úmido e seco. Solos molhados são aqueles em que os poros estão cheios de água e o ar está praticamente ausente, já os solos úmidos contêm ar nos macroporos e água nos microporos.

A água é o principal fator que modifica a força de coesão existente entre os grãos constituintes do solo, esta faz com que a plasticidade e fluidez inerentes ao solo sejam alteradas.

Este fator em conjunto a outros fatores como inclinação do terreno e pressão exercida, por exemplo, devido ao peso de construções ou mesmo de rochas que porventura estejam no ambiente são os principais deflagradores dos deslizamentos de encostas, que têm causado nos últimos anos diversos prejuízos à sociedade além de grande número de vítimas fatais.

Para determinado volume de solo existe uma quantidade máxima de água que este pode absorver sem que passe de seu estado normal para uma massa fluida viscosa, este é o chamado limite de liquidez ou grau de saturação, e é atingindo esse nível de saturação que ocorre os deslizamentos.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados na caracterização das cerâmicas porosas de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopadas com porcentagens controladas de nióbia através de medições de sua condutividade elétrica, quando imersas em diferentes tipos de solo com diferentes quantidades de umidade são os seguintes:

- Pastilhas cerâmicas de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopadas com 1, 5, 10, 15 e 20 % (%m/m) de nióbia e sinterizadas em 1000 e 1200 °C que foram previamente analisadas por MEV e DRX.
- Serra circular
- Cola de prata
- Fio de estanho
- Resina polimérica
- Microcomputador ligado a uma ponte RLC

3.1. Preparação das pastilhas

Pegou-se uma amostra referente a cada porcentagem de dopante onde se efetuou uma limpeza manual com pincel de pêlo para que fossem retiradas eventuais sujeiras presentes. Após isso se utilizou uma serra circular para que cada pastilha fosse serrada em seu diâmetro, obtendo-se assim semicírculos.

Após essa etapa cada semicírculo cerâmico foi submetido à deposição de uma camada nanométrica de ouro em ambas as faces, por sputtering para que desse modo fossem criadas duas placas condutoras paralelas separadas pela cerâmica que tem a função do dielétrico do capacitor gerado. Em seguida foi

soldado com o auxílio de cola de prata, nas faces do capacitor criado, fios de estanho como ilustrado na figura abaixo:

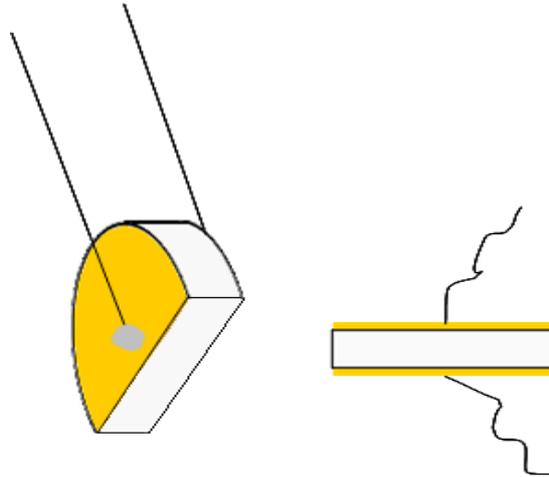


Figura 9. Pastilha com filme de ouro depositado em ambos os lados e com fios de estanho soldados.

3.2. Encapsulamento do capacitor

Após vários testes e tentativas com o intuito de se encontrar um material que se adequasse às condições exigidas para a confecção do “corpo” do sensor, optou-se por uma resina polimérica. Esta apresentou-se excelente para tal propósito já que possui alta constante de isolamento, além de elevada resistência tanto mecânica quanto ao ataque químico proveniente do meio agressivo onde será aplicada.

A resina juntamente com seu catalisador e o sistema “fio-capacitor” foram então inseridos em um molde metálico onde após 24 horas foram retirados.



Figura 10. Sensor de umidade de solo.

Houve extrema cautela nessa fase, já que é necessário que apenas a cerâmica esteja em contato com o solo em que se deseja mensurar o teor de água ali contido, além disso, em hipótese alguma pode ocorrer o curto circuito entre os fios dentro da resina.

3.3. Medidas

O solo em que se efetuaram as medidas foi colocado em um béquer com volume de 2 litros que então foi colocado em estufa na temperatura de 120 °C até que não houvesse mais variação de sua massa, indicando assim que não havia teor de água algum na primeira medição.

O valor do grau de saturação do solo em questão foi previamente determinado, e esse valor foi dividido em 10 alíquotas sendo que na décima alíquota o solo encontraria-se totalmente saturado.

A cada alíquota mediu-se 15 pontos em cada um dos sensores com o auxílio de uma ponte RLC da marca Phillips modelo PM 6304, sendo determinado que o parâmetro elétrico principal fosse o valor da capacitância e o secundário o valor da impedância.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Mediu-se 15 pontos em cada um dos sensores com o auxílio de uma ponte RLC da marca Phillips modelo PM 6304, sendo determinado que o parâmetro elétrico principal fosse o valor da capacitância e o secundário o valor da impedância.

4.1. Medidas elétricas obtidas pela ponte RLC

Nota-se que as pastilhas, como um todo, respondem ao teor de água do solo, exceto a dopada com 15 % de Nb_2O_5 e sinterizada em 1000 °C que se mostrou constante em toda faixa de umidade.

As respostas dos sensores estudados quando em contato com a umidade do solo são relativamente satisfatórias até atingir o teor de 15%, acima desse valor as leituras tendem a permanecer constantes (Figuras 11 e 12). Isto ocorre provavelmente ao fato de que os diâmetros dos poros estejam totalmente saturados com água condensada, ou seja, qualquer aumento no teor de água do meio não mais afetará a condensação.

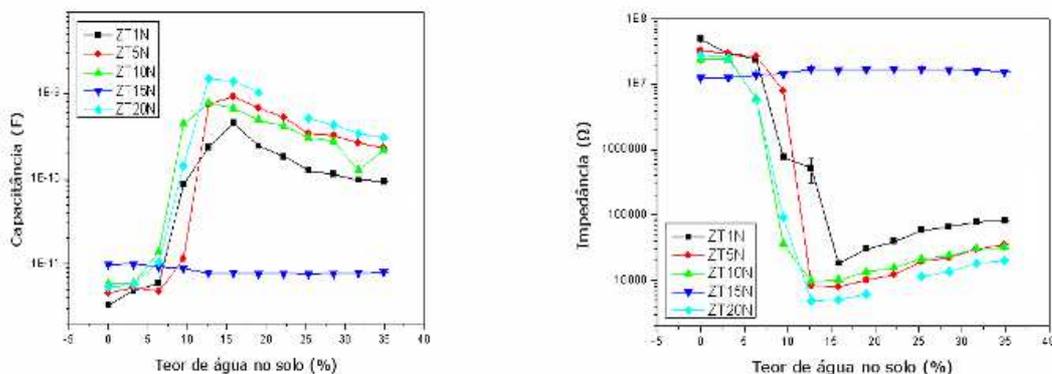


Figura 11. Gráfico da capacitância e impedância dos sensores sinterizados em 1000 °C.

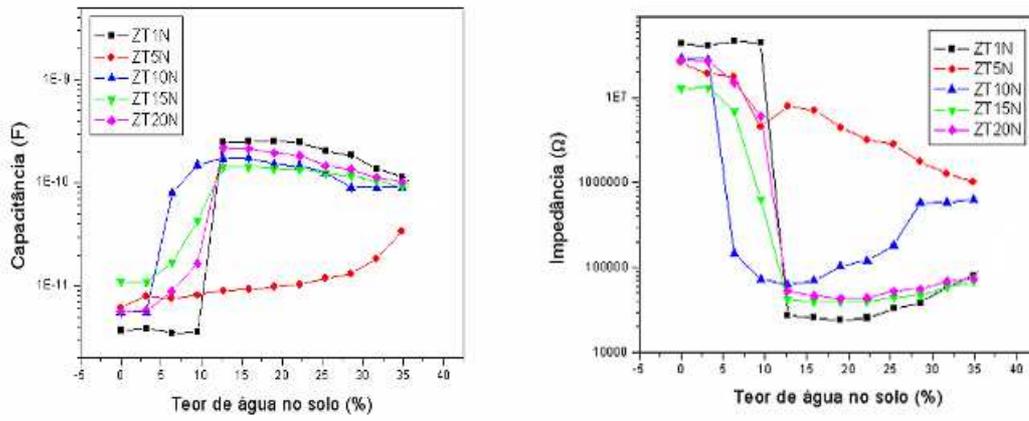


Figura 12. Gráfico da capacitância e impedância dos sensores sinterizados em 1200 °C.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Neste relatório foram apresentados os resultados das medidas de capacitância e de impedância das amostras cerâmicas de TiO_2 - ZrO_2 dopadas com 1, 5, 10, 15 e 20 % (% m/m) de Nb_2O_5 e sinterizadas nas temperaturas de 1000 e 1200 °C em solos com diferentes teores de água.

De acordo com a análise dos gráficos de caracterização elétrica obtidos, pode-se constatar que os materiais escolhidos para este projeto respondem satisfatoriamente aos objetivos propostos. Os sensores cerâmicos estudados mostraram um comportamento linearizável, de acordo com a literatura técnica consultada, quando imersos nas diferentes umidades,

CAPÍTULO 6

Referências bibliográficas

- [1] KURANAGA, C. *Pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas para aplicação como sensores de umidade ambiente*. 1999. Relatório de bolsa (DTI/CNPq) – Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.
- [2] KURANAGA, C. *Pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas para aplicação como sensores de umidade ambiente*. 2001. Relatório de bolsa (DTI/CNPq) – Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.
- [3] KURANAGA, C.; NONO, M. C. A.; SILVA, M. D.; MINEIRO, S. L. Influence of microstructure on humidity sensing properties of ZrO₂-TiO₂ ceramics. In: CONGRESSO DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE NO MERCOSUL (MICROMAT), 2002, Curitiba. *Resumos da Área de Materiais*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2002. p. 247.
- [4] OLIVEIRA, R. M.; NONO, M. C. A.; KURANAGA, C. ; MINEIRO, S. L.. Development of ZrO₂-TiO₂ ceramic as soil humidity sensor for application in environmental monitoring. In: Brazil-MRS Meeting, 3., 2004, Foz do Iguaçu/PR. *Proceedings...* Rio de Janeiro: SBPMat, 2004.
- [5] BRAGA, B. (Org.) *Introdução à Engenharia Ambiental*. São Paulo: Prentice Hall, 2002. 216 p.
- [6] CASTRO, A. L. C. (Org.) *Manual de Planejamento em Defesa Civil*. Brasília: Ministério da Integração Nacional, Secretaria de Defesa Civil, 1999. 1 v.

- [7] TEIXEIRA, W. (Org.) *Decifrando a Terra*. São Paulo: Oficina de Textos, 2003. 520 p.
- [8] D.A. Chang and T.Y. TSENG; "*Humidity-Sensitivity Characteristics of CaTiO₃ Porous Ceramics*", J. Mater Sci. Letters, 9, 943, (1990);
- [9] D. Bicanic; "*Photoacoustic and Photothermal Phenomena III*", Spring-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1992);
- [10] S. Yang and J. WU; "Ceramic Humidity Sensors", J. Mater Sci. 26, 631, (1991);
- [11] Isik Onal, Sezen Soyer, Selim Senkan. Adsorption of water and ammonia on TiO₂-anatase cluster models, 2006;