



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



LUCIANO JOSÉ BARBOSA QUARESMA

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR PIEZORRESISTIVO
NANOESTRUTURADO IMPRESSO EM 3D**

ANANINDEUA

2023

LUCIANO JOSÉ BARBOSA QUARESMA

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR PIEZORRESISTIVO
NANOESTRUTURADO IMPRESSO EM 3D**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), do *Campus* Universitário de Ananindeua (CANAN), da Universidade Federal do Pará (UFPA), como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Waldessi Paraguassu Feio.

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis.

Área de concentração: Caracterização, Desenvolvimento e Aplicação de Materiais.

Linha de pesquisa: Materiais Nanoestruturados.

ANANINDEUA

2023

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Q1d Quaresma, Luciano José Barbosa.
Desenvolvimento de sensor piezorresistivo nanoestruturado
impresso em 3D / Luciano José Barbosa Quaresma. — 2023.
113 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio
Coorientador(a): Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Campus Universitário de Ananindeua, Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais, Ananindeua, 2023.

1. NEMS. 2. Indústria 4.0. 3. Nanotubos de Carbono. 4.
Manufatura Aditiva. I. Título.

CDD 620.11



**“DESENVOLVIMENTO DE SENSOR PIEZORRESISTIVO
NANOESTRUTURADO IMPRESSO EM 3D”**

LUCIANO JOSÉ BARBOSA QUARESMA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

PRESIDENTE:

Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio
Orientador – PPGCEM/UFPA

MEMBROS:

Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis
Coorientador – PPGCEM/UFPA

Prof. Dr. Rafael Silva Alencar
Examinador Interno – PPGCEM/UFPA

Profª. Drª. Verônica Scarpini Candido
Examinador Interno – PPGCEM/UFPA

Profª. Drª. Sônia Luísa dos Santos Simões
Examinadora Externa – DEMM/Universidade do Porto

*Dedicado aos cientistas, passados e presentes,
cujo trabalho incansável e paixão pela desco-
berta têm moldado nosso mundo.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a Deus e a todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Lúcio e Joana, expressei minha profunda gratidão pelo amor, incentivo e compreensão incondicionais. Obrigado por acreditarem em mim, por me apoiarem em todos os momentos e por serem minha fonte constante de motivação. Este trabalho é dedicado a vocês.

Ao meu irmão de sangue, Francisco Lúcio, por ter me apresentado a Ciência e por toda a amizade e apoio ao longo dos anos. Agradeço também meus irmãos de vida, em particular ao meu irmão e compadre Júnior e aos meus irmãos desde a graduação, Dhonata, Assis e Romário. Agradeço também aos meus irmãos cujo contato diminuiu com o tempo, porém foram fundamentais na estrada até aqui.

Agradeço à minha namorada, Rosielem, cujo amor, motivação e compreensão foram fundamentais neste percurso acadêmico. Sua paciência e apoio foram um alívio para minha mente e coração e sua presença tornou essa jornada acadêmica mais significativa e prazerosa.

Aos amigos e amigas do LabNano 3D, Dhonata, Leandro, Pedro, Rosielem, Luíza, Kelly, Adrya, Alex, Paula, Dorivane, Natália, Karla, Elder, Mário, Fabrício entre outros que contribuíram muito em todas as etapas da pesquisa, das discussões sobre os mais variados temas às caracterizações realizadas. Dentre todos destaco o coorientador professor doutor Marcos Allan Leite dos Reis, cujas sugestões e *insights* foram fundamentais para a concepção e desenvolvimento deste trabalho. A orientação, dedicação e paciência ao longo deste processo foi fundamental para este novo caminho na Ciência e Engenharia de Materiais.

Agradeço também ao meu orientador Waldeci Paraguassu, pelo apoio e contribuições valiosas no decorrer desta pesquisa, assim como aos demais membros da banca examinadora pela disponibilidade em avaliar esta dissertação e contribuir com a evolução deste trabalho.

À todos os professores que contribuíram com a minha formação, desde a educação básica até o mestrado, em particular o corpo docente do PPGECEM e meu orientador da graduação Manuel Eleutério Rodrigues, que contribuiu nesta jornada deste a iniciação científica.

Agradeço ainda ao apoio financeiro da CAPES e do Finep e aos laboratórios que contribuíram com as análises neste trabalho, LabNano 3D e LEVAP da UFPA e LME do Museu Paraense Emílio Goeldi.

Sinto-me honrado e privilegiado por ter contado com o apoio de pessoas tão especiais. Obrigado!

“Eu, um universo de átomos, um átomo no universo.”

Rycharð Feynman

RESUMO

O surgimento de fábricas inteligentes baseadas na Indústria 4.0 aumenta a automação e a otimização dos processos industriais nas cadeias de produção. Neste contexto, a integração entre sistemas físicos e digitais depende de sensores inteligentes, com maior sensibilidade e integrados pela Internet das Coisas (IoT). A literatura indica que sensores piezorresistivos podem ser produzidos por manufatura aditiva (MA) e nanoestruturados com nanotubos de carbono (NTCs), os quais geram um sistema nanoeletromecânico (NEMS) após sua dispersão no material. Assim, este trabalho apresenta o desenvolvimento de um sensor piezorresistivo nanoeletromecânico de baixo custo, produzido pela aplicação de camadas de NTCs sobre peças de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) impressas por modelagem de deposição fundida (FDM), integrável à Indústria 4.0 via IoT através de microcontroladores ESP32. Para isso, foi desenvolvido um dispositivo sensor do tipo diafragma de dimensões 17,8, 17,8 e 5,5 *mm*, cuja deformação do elemento sensor ocorre pela pressão de um botão. Após a impressão por MA das partes do dispositivo, NTCs de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico (NTCPM-COOH) foram dispersos por banho ultrassônico em uma solução com concentração de 1 *mg/ml* de acetona e dimetilformamida, em proporção de 1 : 1 em volume, para revestimento dos elementos sensores em camadas sucessivas com um aerógrafo. Após a deposição de cinco camadas de NTCs no substrato polimérico, medidas de resistência elétrica obtidas com um picoamperímetro mostraram a percolação do material na segunda camada, com valores iniciais acima de 10 *TΩ* e finais abaixo de 100 *kΩ* após a quinta camada, o que ocorre pela formação de canais de condução originados do arranjo aleatório dos NTCs na superfície do ABS, como observado por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG). Após isso, a resistência elétrica foi medida durante ciclos de pressão com carga progressiva e com carga máxima, nos quais os elementos sensores apresentaram faixa de operação de $139,97 \pm 0,46$ a $363,25 \pm 0,39$ *kPa*. No primeiro teste, a sensibilidade mínima de 0,1 % e máxima de 1,16 %. No segundo, a maior sensibilidade média foi $0,63 \pm 0,04$ % e os menores tempos de resposta e de recuperação médios foram $0,55 \pm 0,29$ s e $12,29 \pm 1,44$ s, respectivamente. A espectroscopia Raman mostrou a sobreposição dos sinais de cada material, em particular da banda do ABS em 1447 cm^{-1} que aparece destacada entre as bandas *D* e *G* dos NTCs. Com base na resposta piezorresistiva que o material apresentou a partir do NEMS gerado pela deposição de NTCs sobre o ABS, este conceito de uma célula de carga pode ser integrado à uma placa microcontroladora ESP32, tornando-o um dispositivo inteligente com potencial aplicação em sistemas industriais 4.0.

Palavras-chave: NEMS; Indústria 4.0; Nanotubos de Carbono; Manufatura Aditiva.

ABSTRACT

The emergence of smart factories based on Industry 4.0 increases the automation and optimization of industrial processes in production chains. In this context, the integration between physical and digital systems depends on intelligent sensors, with greater sensitivity and integrated by the Internet of Things (IoT). The literature indicates that piezoresistive sensors can be produced by additive manufacturing (AM) and nanostructured with carbon nanotubes (NTCs), which generate a nanoelectromechanical system (NEMS) after its dispersion in the material. Thus, this work presents the development of a low-cost piezoresistive nanoelectromechanical sensor, produced by applying layers of NTCs on poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) parts printed by fused deposition modeling (FDM), integrable to the Industry 4.0 via IoT through ESP32 microcontrollers. For this, a diaphragm-type sensor device with dimensions 17.8, 17.8 and 5.5 mm was developed, whose sensor element deformation occurs by pressing a button. After MA printing of the device parts, carboxylic acid functionalized multi-walled CNTs (MWCNT-COOH) were dispersed by ultrasonic bath in a solution with a concentration of 1 mg/ml of acetone and dimethylformamide, in a ratio of 1 : 1 in volume, for coating the sensor elements in successive layers with an aerograph. After the deposition of five layers of CNTs on the polymeric substrate, measurements of electrical resistance obtained with a picoammeter showed the percolation of the material in the second layer, with initial values above 10 TΩ and final values below 100 kΩ after the fifth layer, which occurs by the formation of conduction channels originating from the random arrangement of CNTs on the ABS surface, as observed by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM). After that, the electrical resistance was measured during pressure cycles with progressive load and with maximum load, in which the sensor elements presented an operating range of 139.97 ± 0.46 to 363.25 ± 0.39 kPa. In the first test, the minimum sensitivity of 0.1 % and maximum sensitivity of 1.16 %. In the second, the highest average sensitivity was 0.63 ± 0.04 % and the lowest average response and recovery times were 0.55 ± 0.29 s and 12.29 ± 1.44 s, respectively. Raman spectroscopy showed the overlapping of the signals of each material, in particular the ABS band at 1447 cm^{-1} which appears prominently between the NTCs *D* and *G* bands. Based on the piezoresistive response that the material presented from the NEMS generated by the deposition of NTCs on ABS, this concept of a load cell can be integrated into an ESP32 microcontroller board, making it an intelligent device with potential application in industrial systems. 4.0.

Keywords: NEMS; Industry 4.0; Carbon Nanotubes; Additive Manufacturing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tecnologias físicas e digitais fundamentais à Indústria 4.0.	26
Figura 2 – Esquema básico da extrusão e deposição de filamentos termoplásticos por FDM.	29
Figura 3 – Arranjo de transdução ultrassônico, em (a) visão inferior de quatro unidades ligadas, (b) micrografia obtida por MEV de uma célula, (c) visão superior de quatro unidades ligadas. Dispositivo (d) sobre uma superfície desenvolvível, (e) sobre uma superfície não-desenvolvível e (f) dobrado, estirado e torcido.	32
Figura 4 – Micrografias eletrônicas de (a) transmissão de alta resolução de um NEMS com um NTC de parede dupla e (b) de varredura de uma NEMS com uma folha de grafeno.	33
Figura 5 – Nanotubos de carbono de (a) paredes simples (b) paredes duplas e (c) paredes múltiplas e suas dimensões usuais.	35
Figura 6 – Vetor quiral \vec{C}_h , ângulo quiral θ e índices de Hamada (m, n)	36
Figura 7 – Orientação e índices de Hamada dos NTCs arm-chair, zig-zag e quiral.	36
Figura 8 – Representação da funcionalização covalente de um NTC em refluxo ácido em HNO_3/H_2SO_4 (1 : 3) à 140 °C.	37
Figura 9 – Comportamento metálico e semicondutor em termos dos índices de Hamada.	39
Figura 10 – Orbitais π (a) simétricos na estrutura plana grafeno e (b) assimétricos na estrutura curva dos NTCs.	39
Figura 11 – Rede bidimensional (a) desocupada e (b) com $1 - p$ sítios desocupados. A percolação (c) acontece quando os p sítios ocupados por partículas condutoras começam a se ligar e formar canais de condução pelo material.	41
Figura 12 – Estrutura química dos componentes do PLA: (a) d-ácido láctico e (b) l-ácido láctico.	43
Figura 13 – Estrutura química dos componentes do ABS: (a) acrilonitrila, (b) butadieno e (c) estireno.	44
Figura 14 – Esquema dos espalhamentos Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes	46
Figura 15 – Regiões de espalhamento anti-Stokes, Rayleigh e Stokes de um espectro Raman.	47
Figura 16 – Espectro Raman de cinco amostras de ABS puro	49
Figura 17 – Espectro Raman de NTCs de paredes múltiplas em (a) alta e (b) baixa concentração.	50
Figura 18 – Espectro Raman de NTCs de paredes múltiplas dispersos em DMF, puros em preto e funcionalizados com ácido carboxílico em vermelho.	51
Figura 19 – Renderização do modelo 3D do dispositivo sensor montado e desmontado.	54
Figura 20 – Vista superior do dispositivo montado com as principais dimensões.	54

Figura 21 – Impressora 3D Stella 3 Lite (a), com destaque para (b) o bloco aquecedor e (c) o seu painel de operação.	55
Figura 22 – Fotografias do (a) aerógrafo e de seu compressor, juntamente com (b) as soluções de NTCPM-COOH/Acetona-DMF à esquerda e de ABS/Acetona à direita.	57
Figura 23 – Fotografia do microscópio eletrônico de varredura TESCAN MIRA3.	59
Figura 24 – Fotografia do picoamperímetro Keithley 6487.	61
Figura 25 – Conexão dos dispositivos ao picoamperímetro pelo método de duas pontas.	61
Figura 26 – Interfaces desenvolvidas em linguagem Python para a operação do picoamperímetro, à esquerda medição de resistência e corrente elétricas e à direita medidas de varredura com tensão variável.	62
Figura 27 – Espectrômetro Raman Horiba Scientific LabRAM HR Evolution	64
Figura 28 – Fotografia de dois conjuntos de partes do dispositivo sensor impresso em PLA e de dois elementos sensores impressos em ABS.	66
Figura 29 – Fotografia dos grupos de três amostras dos tipos (a) CE-Lo, (b) CE-LoV, (c) CE-Tr e (d) CE-TrV. As setas em vermelho indicam regiões de acúmulo de nanotubos, enquanto as em amarelo indicam a formação de bolhas de ar no revestimento de ABS.	68
Figura 30 – Micrografias superficiais com <i>view field</i> de 1 mm das amostras (a) ABS-Lo, (b) NTC-LoV-1, (c) NTC-LoV-2, (d) NTC-LoV-3, (e) NTC-LoV-4 e (f) NTC-LoV-5. As setas em amarelo indicam o início da formação de regiões nanoestruturadas, em azul indicam regiões com poucos NTCs e em vermelho estão indicadas regiões com a formação de estruturas granulares originadas da aglomeração de NTCs.	69
Figura 31 – Micrografias superficiais com <i>view field</i> de 1 mm das amostras (a) ABS-Tr, (b) NTC-TrV-1, (c) NTC-TrV-2, (d) NTC-TrV-3, (e) NTC-TrV-4 e (f) NTC-TrV-5. As setas em amarelo indicam o início da formação de regiões nanoestruturadas, em azul indicam regiões com poucos NTCs e em vermelho estão indicadas regiões com a formação de estruturas granulares originadas da aglomeração de NTCs.	69
Figura 32 – Micrografias superficiais com <i>view field</i> de 150 μm das amostras (a) NTC-LoV-2, (b) NTC-LoV-5, (c) NTC-TrV-2 e (d) NTC-TrV-5. As setas em amarelo indicam a interface entre regiões com poucos e muito nanotubos de carbono e as em vermelho indicam as estruturas granulares formadas da aglomeração de NTCs.	71

Figura 33 – Micrografias superficiais da amostra NTC-LoV-5, destacando a formação de aglomerados de NTCs (setas em vermelho). Em (a) e (b) o <i>view field</i> foi de 3,92 μm , em (c) de 3,21 μm e em (d) de 2,98 μm . As setas em amarelo destacam as regiões de descolamento de camadas de NTCs que se enrolam e aglomeram.	72
Figura 34 – Micrografias com <i>view field</i> de 5 μm mostrando a morfologia superficial (a) da amostra MEV-ABS-Lo, (b) uma região com poucos NTCs da amostra MEV-NTC-Lo, (c) uma com muitos da amostra NTC-Tr, (d) com poucos da NTC-LoV-5, (e) com poucos da NTC-TrV-1 e com muitos da TrV-3. As setas em amarelo indicam estruturas circulares protuberantes presentes na morfologia do ABS puro e as vermelhas apontam regiões com poucos NTCs sobre o polímero.	73
Figura 35 – Resistência elétrica das amostras impressas longitudinalmente destinadas à caracterização morfológica por MEV-FEG.	74
Figura 36 – Resistência elétrica das amostras impressas transversalmente destinadas à caracterização morfológica por MEV-FEG.	75
Figura 37 – Resistência elétrica das amostras impressas longitudinalmente destinadas à caracterização elétrica até a quinta camada de NTCPM-COOH.	76
Figura 38 – Resistência elétrica das amostras impressas transversalmente destinadas à caracterização elétrica até a quinta camada de NTCPM-COOH.	76
Figura 39 – Resistência elétrica das amostras impressas longitudinalmente destinadas à caracterização elétrica logo após a preparação e após uma semana, a camada extra de ABS e a tinta prata nos terminais.	77
Figura 40 – Resistência elétrica das amostras impressas transversalmente destinadas à caracterização elétrica logo após a preparação e após uma semana, a camada extra de ABS e a tinta prata nos terminais.	78
Figura 41 – Erro em porcentagem do valor médio da resistência elétrica das amostras destinadas à caracterização elétrica.	78
Figura 42 – Pressão exercida pelo atuador em função da sua posição.	79
Figura 43 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-LoV-1, com aumento médio de pressão de $73,89 \pm 1,59$ <i>kPa</i> . As linhas sólidas indicam os instantes de carga e as tracejadas, os de descarga.	81
Figura 44 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-LoV-2, com aumento médio de pressão de $73,89 \pm 1,59$ <i>kPa</i> . As linhas sólidas indicam os instantes de carga e as tracejadas, os de descarga.	81
Figura 45 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-LoV-3, com aumento médio de pressão de $73,89 \pm 1,59$ <i>kPa</i> . As linhas sólidas indicam os instantes de carga e as tracejadas, os de descarga.	82

Figura 46 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-Tr-1, com aumento médio de pressão de $73,89 \pm 1,59 \text{ kPa}$. As linhas sólidas indicam os instantes de carga e as tracejadas, os de descarga.	82
Figura 47 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-Tr-2, com aumento médio de pressão de $73,89 \pm 1,59 \text{ kPa}$. As linhas sólidas indicam os instantes de carga e as tracejadas, os de descarga.	83
Figura 48 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-Tr-3, com aumento médio de pressão de $73,89 \pm 1,59 \text{ kPa}$. As linhas sólidas indicam os instantes de carga e as tracejadas, os de descarga.	83
Figura 49 – Sensitividade das amostras em função dos ciclos de carga e descarga com pressão progressiva.	84
Figura 50 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-LoV-1 com Pressão Constante de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$. As linhas tracejadas indicam os instantes de carga.	85
Figura 51 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-LoV-2 com Pressão Constante de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$. As linhas tracejadas indicam os instantes de carga.	85
Figura 52 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-LoV-3 com Pressão Constante de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$. As linhas tracejadas indicam os instantes de carga.	86
Figura 53 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-Tr-1 com Pressão Constante de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$. As linhas tracejadas indicam os instantes de carga.	86
Figura 54 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-Tr-2 com Pressão Constante de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$. As linhas tracejadas indicam os instantes de carga.	87
Figura 55 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-Tr-3 com Pressão Constante de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$. As linhas tracejadas indicam os instantes de carga.	87
Figura 56 – Sensitividade das amostras em função dos ciclos de carga e descarga com pressão de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$	88
Figura 57 – Espectro Raman (a) e (b) da amostra ER-ABS de ABS puro, (c) e (d) dos NTCPM-COOH como recebidos e (e) e (f) da amostra ER-NTC de ABS/NTCPM-COOH, respectivamente nas regiões de 900 a 1800 e de 2400 a 3200 cm^{-1} . Em cinza estão os espectros Raman obtido experimentalmente, em vermelho está o ajuste do espectro obtido pela sua deconvolução em subbandas lorentzianas, mostradas em azul. . . .	89

Figura 58 – Curva corrente-tensão das amostras (a) CE-Lo-1, (b) CE-Lo-2 e (c) CE-Lo-3, após cinco camadas de NTCs, em cinza, após a camada extra de ABS, em vermelho, e a aplicação de tinta prata, em azul.	106
Figura 59 – Curva corrente-tensão das amostras (a) CE-LoV-1, (b) CE-LoV-2 e (c) CE-LoV-3, após cinco camadas de NTCs, em cinza, após a camada extra de ABS, em vermelho, e a aplicação de tinta prata, em azul.	106
Figura 60 – Curva corrente-tensão das amostras (a) CE-Tr-1, (b) CE-Tr-2 e (c) CE-Tr-3, após cinco camadas de NTCs, em cinza, após a camada extra de ABS, em vermelho, e a aplicação de tinta prata, em azul.	106
Figura 61 – Curva corrente-tensão das amostras (a) CE-Tr-1, (b) CE-Tr-2 e (c) CE-Tr-3, após cinco camadas de NTCs, em cinza, após a camada extra de ABS, em vermelho, e a aplicação de tinta prata, em azul.	107
Figura 62 – Curva corrente-tensão dos resistores de referência, com resistências elétricas de $148,6223 \pm 0,0072 \text{ k}\Omega$ e $1,5191 \pm 0,0004 \text{ M}\Omega$	107
Figura 63 – Aplicabilidade do (a) dispositivo produzido apresentados como modelos conceituais de uma (b) célula de carga em uma esteira de produção, (c) de uma célula de carga inteligente portátil e (d) sensores de resposta tátil em uma mão robótica.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Nanocompósitos de NTCs em matriz polimérica.	41
Tabela 2	– Propriedades do PLA	43
Tabela 3	– Propriedades do ABS	44
Tabela 4	– Modos vibracionais característicos de grupos funcionais orgânicos no espectro Raman.	48
Tabela 5	– Parâmetros de impressão utilizados.	55
Tabela 6	– Ajustes específicos para ABS e PLA.	56
Tabela 7	– Distribuição das 32 amostras de elemento sensores impressas.	65
Tabela 8	– Massa das amostras antes e depois da aplicação da solução de NTCPM-COOH/Acetona-DMF e percentual em massa de nanotubos resultante. O resultado destacado com * indica que houve redução na massa final do elemento sensor.	67
Tabela 9	– Resistência elétrica das amostras impressas longitudinalmente destinadas à caracterização morfológica por MEV-FEG, medidas antes da pintura e após cada camada.	102
Tabela 10	– Resistência elétrica das amostras impressas transversalmente destinadas à caracterização morfológica por MEV-FEG, medidas antes da pintura e após cada camada.	103
Tabela 11	– Resistência elétrica das amostras impressas longitudinalmente destinadas à caracterização elétrica, medidas antes da pintura, após cada camada, uma semana após o processo e depois da aplicação da camada extra de ABS e da tinta prata nos terminais das amostras.	104
Tabela 12	– Resistência elétrica das amostras impressas transversalmente destinadas à caracterização elétrica, medidas antes da pintura, após cada camada, uma semana após o processo e depois da aplicação da camada extra de ABS e da tinta prata nos terminais das amostras.	105
Tabela 13	– Resistência elétrica, sensibilidade, tempo de resposta e tempo de recuperação por ciclo de pressão para as amostras dos tipos LoV e Tr.	108
Tabela 14	– Valores médios de sensibilidade, tempo de resposta e tempo de recuperação dos 20 ciclos de carga e descarga com pressão de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$	108
Tabela 15	– Posição, intensidade e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do ABS Puro com $r^2 = 0,9863$	109
Tabela 16	– Posição, intensidade e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman dos NTCPM-COOH como recebidos com $r^2 = 0,9992$	110
Tabela 17	– Posição, intensidade e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do nanocompósito ABS/NTCPM-COOH com $r^2 = 0,9930$, destacando o deslocamento das bandas, com valores positivos indicando <i>blueshift</i> e negativos indicando <i>redshift</i>	111

Tabela 17 – Continuação. 112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)
CCBN	Centro de Ciências Biológicas e da Natureza
CNC	Nanocristais de celulose
DMF	Dimetilformamida
FDM	Modelagem por deposição fundida
IA	Inteligência artificial
IoT	Internet das Coisas
LabNano 3D	Laboratório de Nanoestruturação 3D
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
LEVAP	Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões
MA	Manufatura aditiva
MEMS	Sistemas microeletromecânicos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV -FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
MPEG	Museu Paraense Emílio Goeldi
NEMS	Sistemas nanoeletromecânicos
NTCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NTCPM -COOH	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico
NTC	Nanotubo de carbono
PAN	Poliacrilonitrila
PB	Polibutadieno
PLA	Poli(ácido lático)

SAN	Poli(estireno-acrilonitrila)
SEBS	Poli(estireno-etileno-butileno-estireno)
SLA	Estereolitografia
SLS	Sinterização seletiva à laser
TPU	Poliuretano Termoplástico
UFAC	Universidade Federal do Acre
UFPA	Universidade Federal do Pará
UV	Ultravioleta
WPU	Poliuretano à base de água

LISTA DE SÍMBOLOS

$-C = O$	Grupo carbonílico
$-COOH$	Grupo carboxílico
$-COO^-$	Ânion carboxilato
$-OH$	Grupo hidroxílico
A	Ampère
c	Centi (10^{-2})
C	Carbono
g	Gramma
G	Giga (10^9)
H	Hidrogênio
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HNO_3	Ácido nítrico
Hz	Hertz
k	Quilo (10^3)
L	Litro
Lo	Amostras impressas longitudinalmente
LoV	Amostras impressas longitudinalmente com tensão após cada camada
M	Mega (10^6)
m	Mili (10^{-3})
n	Nano (10^{-9})
N	Nitrogênio
s	Segundo
T	Tera (10^{12})
Tr	Amostras impressas transversalmente

TrV	Amostras impressas transversalmente com tensão após cada camada
u. a.	Unidades arbitrárias
V	Volt
°C	Graus Ceusius
Ω	Ohm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	Justificativa	23
1.2	Objetivos	24
1.3	Organização do Trabalho	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1	Indústria 4.0	26
2.1.1	Manufatura Aditiva	28
2.1.2	Sistemas Micro e Nanoeletromecânicos	30
2.2	Nanotubos de Carbono	33
2.2.1	Classificação dos Nanotubos de Carbono	35
2.2.2	Funcionalização	37
2.2.3	Propriedades Elétricas	38
2.3	Nanocompósitos de Matrizes Poliméricas	40
2.3.1	Polímero PLA	42
2.3.2	Polímero ABS	43
2.4	Espectroscopia Raman	45
2.4.1	Espectro Raman do Polímero ABS	48
2.4.2	Espectro Raman dos Nanotubos de Carbono	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	Prototipagem do Dispositivo Sensor	53
3.1.1	Impressão	55
3.2	Produção dos Elementos Sensores de ABS/NTCPM-COOH	56
3.3	Caracterização	59
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	59
3.3.2	Medições Elétricas	60
3.3.3	Espectroscopia Raman	63
3.3.4	Distribuição e Nomenclatura das Amostras	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.1	Impressão do Dispositivo e Revestimento do Elemento Sensor	66
4.2	Caracterização Morfológica	68
4.3	Caracterização Elétrica dos Elementos Sensores	74
4.3.1	Resistência elétrica das amostras destinadas à caracterização morfológica	74
4.3.2	Resistência elétrica das amostras destinadas à caracterização elétrica	75
4.3.3	Resistência elétrica em ciclos de pressão variável	79
4.3.4	Resistência elétrica em ciclos de pressão constante	85

4.4	Espectroscopia Raman	89
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
	APÊNDICE A – DADOS SUPLEMENTARES	101
A.1	G-codes utilizados na caracterização elétrica	101
A.1.1	Ciclos com pressão variável	101
A.1.2	Ciclos com pressão constante	101
A.2	Caracterização elétrica	102
A.2.1	Resistência elétrica em função das camadas de NTCPM-COOH	102
A.2.2	Curvas características corrente-tensão	106
A.2.3	Ciclos de carga com pressão variável	108
A.2.4	Ciclos de carga com pressão constante	108
A.3	Espectroscopia Raman	109
	APÊNDICE B – PEDIDO DE PATENTE	113
	APÊNDICE C – MODELO CONCEITUAL	114

1 INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta por Iijima (1991), os nanotubos de carbono (NTCs) ganharam muito interesse acadêmico e industrial, em função de suas propriedades superiores, se comparados à materiais convencionais (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998). Por exemplo, estudos indicam que os NTCs possuem resistência a tração da ordem de 60 GPa , superando aços de alto desempenho (YU et al., 2000; RUOFF; QIAN; LIU, 2003; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021). Além disso, eles apresentam alta condutividade térmica de até 6000 W/mK , superando o diamante e o grafeno (SAMANI et al., 2012; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021). Mais ainda, os NTCs exibem condutividade elétrica entre 10^2 e 10^6 S/m , comparável à do cobre e outros materiais metálicos (XIE; MAI; ZHOU, 2005; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021). Apesar disso, essas propriedades são restritas à nanoescala, tornando-se inatingíveis em escala macroscópica, gerando desafios quanto ao seu processamento e à sua aplicabilidade.

Nas décadas posteriores à sua descoberta, muitos pesquisadores desenvolveram técnicas para a utilização dos NTCs, com destaque para o desenvolvimento de materiais compósitos, os quais combinam as propriedades dos NTCs e das matrizes utilizadas, como as poliméricas e as metálicas. Como resultado, os nanocompósitos podem apresentar melhoras em suas propriedades mecânicas, térmica, elétricas etc., ou mesmo apresentar comportamentos novos, como efeitos quânticos no transporte de portadores de carga. Neste sentido, os NTCs podem ser utilizados como aditivos em materiais poliméricos de uso comum, como discute Casalini et al. (2019), garantindo maior durabilidade e confiabilidade. Em outro trabalho, Pinheiro et al. (2019) produziu *buckypapers* a partir de papel filtro e de NTCs, tornando o material sensível a efeitos térmicos e construindo células termoelétricas. *Buckypapers* também foram produzidos por Ferreira et al. (2022) para a construção de uma língua eletrônica para a detecção de adulterações em vinhos. Já Rodrigues et al. (2022) utilizou eletrodeposição para o recobrimento de cabos de alumínio com NTCs, melhorando sua condutividade elétrica.

Trabalhos como esses atraem a atenção da indústria, sobretudo com a demanda crescente de sensores para a Indústria 4.0, a qual surge como uma resposta à necessidade de produção em massa contínua de bens de consumo. Também chamada de Quarta Revolução Industrial, ela é fundamentada em tecnologias avançadas, como a Internet das Coisas (IoT, do inglês *Internet of Things*), Big Data e Inteligência Artificial. Isso torna possível aumentar a eficiência e a produtividade da indústria por meio da automação e integração de processos de produção e gerenciamento, além de permitir a personalização em massa de produtos. Além disso, a Indústria 4.0 pode atender a demandas de sustentabilidade e eficiência energética da produção industrial, reduzindo o desperdício e o consumo de recursos naturais. No entanto, a implementação bem-sucedida da indústria 4.0 exige investimentos significativos em infraestrutura, tecnologia e capacitação de pessoal, o que pode ser um desafio para as empresas, especialmente as de pequeno e médio porte (WICHMANN;

EISENBART; GERICKE, 2019; EFTHYMIU; PONIS, 2021; DONGFANG et al., 2022).

As vantagens da Indústria 4.0, assim como seus desafios, perpassam pela integração entre os seus sistemas físicos e digitais. Nessa interface estão os sensores, os quais, além da miniaturização, precisam de alta sensibilidade e seletividade para atuar em tempo real nas novas cadeias de produção. A demanda resultante imposta por esse contexto, como discutido por Jena e Gupta (2021), pode ser atendida pelo desenvolvimento dos chamados sistemas microeletromecânicos (MEMS, do inglês *microelectromechanical systems*), capazes de replicar dispositivos mecânicos convencionais em microescala, além de permitir novos designs e possibilidades para sensores. Por exemplo, Yang e Zhang (2021) apresentam algumas tecnologias baseadas em MEMS, como telas flexíveis, roupas inteligentes e peles artificiais. Indo mais além, é possível conceber sistemas nanoeletromecânicos (NEMS, do inglês *nanoelectromechanical systems*), cuja estrutura é composta de nanomateriais, dentre os quais se destacam o grafeno e os NTCs. Neste sentido, podem ser produzidos sistemas que utilizam uma nanopartícula como elemento sensor, como ressonadores capazes de medir massas da ordem atômica a partir de um nanotubo de carbono (ZANG et al., 2015). Entretanto, em aplicações práticas é extremamente complicado utilizar nanopartículas individualmente.

Desse modo, uma alternativa prática e viável para sua utilização é sua combinação com polímeros termoplásticos, como o poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS), de modo a melhorar suas resistências mecânicas e, sobretudo, fazê-los responder eletricamente à estímulos físicos, como compressão, impactos, etc. Isso se torna atrativo pela aplicabilidade destes polímeros na manufatura aditiva (MA) por modelagem por deposição fundida (FDM, do inglês *fused deposition modeling*, do inglês), um método prático e de custo relativamente baixo para prototipagem rápida (ACQUAH et al., 2016). As propriedades introduzidas nesses materiais pela adição de NTCs, em conjunto com a liberdade criativa da MA, possibilitam o desenvolvimento de MEMS e NEMS. Como indica a literatura, os sistemas eletromecânicos baseados em NTCs são extremamente úteis a construção de sensores compactos e com alta eficiência (ZANG et al., 2015).

1.1 Justificativa

A produção de bens e materiais é uma atividade essencial para a existência humana e, em vista disso, grandes mudanças nos processos de produção impactam fortemente na própria estrutura da sociedade, como ocorreu nas revoluções industriais. Desde o advento de máquinas à vapor, movidas principalmente à carvão, a produção aumentou exponencialmente, alterando as relações de trabalho, as cidades, as necessidades de materiais etc. Todo o impacto das revoluções industriais ajudou a dar forma à sociedade moderna, a qual agora precisa da produção em massa contínua de bens de consumo, culminando na quarta revolução industrial, também referida por Indústria 4.0 (WICHMANN; EISENBART;

GERICKE, 2019; EFTHYMIOU; PONIS, 2021; DONGFANG et al., 2022). Isso levou à crescente demanda por sensores e, apesar de ser possível desenvolver dispositivos altamente precisos com NTCs, isso exige técnicas mais complexas, como síntese controlada com catalisadores e necessidade de controle preciso de temperatura, pressão e atmosfera, que acabam por comprometer o custo-benefício para aplicações mais simples (ARREGUI, 2016; ZANG et al., 2015).

Neste sentido, este trabalho apresenta o desenvolvimento de um dispositivo piezorresistivo produzido por impressão 3D em ABS, baseado em um NEMS gerado pelo arranjo randômico resultante da deposição dos NTCs incorporados em seu elemento sensor, cuja deformação gera respostas reproduzíveis da sua resistência elétrica. Assim, de microchaves fim de curso a células de carga, sensores de pressão podem ser produzidos por MA, bem como integrados à eletrônica de telecomunicação em nuvem, por meio de microcontroladores ESP32 programáveis para implementar a IoT, sem comprometer o tamanho do aparato final. Assim, é possível atender a demanda por sensores com dispositivos prontos para a Indústria 4.0, o que pode contribuir com as cadeias de produção da região do Baixo-Tocantins, sobretudo o polo de Barcarena.

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um material piezorresistivo nanoestruturado baseado em ABS/NTCs processados por MA, gerando um NEMS capaz de atuar como sensor e que possa ser automatizado via IoT, por meio de placas ESP32 para a Indústria 4.0. Para isso, os objetivos específicos são:

- Desenvolver e construir computacionalmente modelos conceituais de dispositivos;
- Imprimir os modelos e determinar o mais adequado para a nanoestruturação;
- Caracterizar a resistência elétrica de peças impressas em ABS por MA com um Picoamperímetro;
- Caracterizar os NTCs como recebidos vibracionalmente por espectroscopia Raman;
- Produzir uma solução contendo NTCs-COOH e aplicá-la sobre peças impressas em ABS por meio de um aerógrafo;
- Caracterizar a morfologia por MEV-FEG e os comportamentos elétrico e vibracional do das peças de ABS/NTCs;
- Investigar a nanoestruturação superficial dos NEMS produzidos de ABS e NTCs;
- Imprimir sensores via MA;
- Determinar a sensibilidade, os tempos de resposta e de recuperação e o número de ciclos até a degradação dos sensores.

1.3 Organização do Trabalho

Para atingir os objetivos propostos, a seção 2 aborda: os fundamentos teóricos sobre a Indústria 4.0, com foco na sua demanda por sensores, a qual pode ser atendida pela manufatura aditiva e por sistemas micro e nanoeletromecânicos; os nanotubos de carbono com foco em sua classificação, funcionalização e propriedades elétricas; nanocompósitos de matrizes poliméricas, com destaque para materiais a base de ABS e NTCs, além o das formas de ligação entre estes materiais; e, por fim, a espectroscopia Raman, com a apresentação da teoria desta técnica e dos resultados habituais obtidos, principalmente para o ABS e os NTCs.

Em seguida, a seção 3, apresenta: os materiais e os métodos de processamento utilizados em busca da produção de nanocompósitos por meio do revestimento de peças de ABS impressas por MA; a construção dos sensores, desde a modelagem 3D computacional até os ajustes para a impressão por MA; a produção dos nanocompósitos, por meio de uma solução com NTCs, aplicada com um aerógrafo; os métodos de caracterização morfológica, por microscopia eletrônica de varredura, elétrica, por um picoamperímetro e vibracional, via espectroscopia Raman. Por fim, a seção 4 apresenta os resultados obtidos após a produção do material proposto e suas caracterizações, antes das considerações finais.

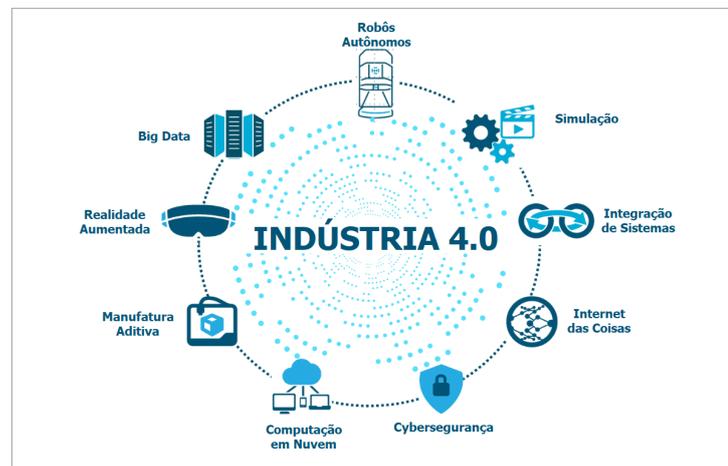
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo trata dos tópicos relevantes que fundamentam este trabalho, sobretudo os avanços recentes na Indústria 4.0 e o emprego de sistemas micro e nanoeletromecânicos, a estrutura e classificação dos nanotubos de carbono e as propriedades básicas de nanocompósitos de matrizes poliméricas, além das propriedades vibracionais destes materiais associadas à espectroscopia Raman.

2.1 Indústria 4.0

A Quarta Revolução Industrial, também conhecida como Indústria 4.0, se refere a um novo paradigma na produção industrial, associado à manufatura autônoma e inteligente, como sumarizado na Figura 1. As tecnologias necessárias à Indústria 4.0 podem ser divididas em físicas, compreendendo os processos de manufatura, sensores, transporte, robôs autônomos etc.; e digitais, associadas sistemas modernos de controle, informação e comunicação, como computação em nuvem, cibersegurança, computação em nuvem, análises de *big data*, IoT, inteligência artificial (IA), entre outros. A revolução associada à essas tecnologias reside na sua integração profunda, levando à fábricas inteligentes e novos modelos de negócios, ambos com maiores lucros, eficiência e qualidade (BAI et al., 2020; ESPOSITO, 2018).

Figura 1 – Tecnologias físicas e digitais fundamentais à Indústria 4.0.



Fonte: Adaptado de Calsoft Systems¹.

Apesar disso, a decisão de adotar e avaliar a Indústria 4.0 na prática se torna difícil em função de alguns fatores, tais como a falta de conhecimento, custos, alteração dos sistemas já existentes e o elevado consumo energético. Essas desvantagens levam a grandes discrepâncias quanto à capacidade de implementação entre países, sobretudo os emergentes e os subdesenvolvidos. Neste sentido, as pesquisas científicas são fundamentais para a

¹ MELOENY, S. **What is Industry 4.0?**. Disponível em: <<https://www.calsoft.com/what-is-industry-4-0/>>. Acesso em: 22 jan. 2023.

produção de novos materiais e processos, capazes de suplantar os entraves à Indústria 4.0 (BAI et al., 2020; ESPOSITO, 2018).

Nesse contexto, entre as tecnologias física, pode se destacar a manufatura aditiva, conhecida também como impressão 3D, que apresenta alternativas de baixo custo para a prototipagem rápida de peças utilizáveis na indústria. Por exemplo, em busca de fábricas amigáveis ao meio ambiente, é possível substituir peças feitas de plásticos comuns, bastante poluentes, por materiais impressos em 3D feitos de PLA, o qual é um polímero biodegradável, obtido de fontes renováveis (CASALINI et al., 2019). Outro exemplo é a fabricação direta em metal baseada em lasers, que pode usar sinterização ou liquefação de pós metálicos para a prototipagem rápida de peças de geometrias complexas (AHMED, 2019).

Além disso, a automação é fundamental em fábricas inteligentes, o que torna a robótica uma de suas bases, tanto no processo quanto no transporte de bens. Nesse contexto, a descentralização do controle surge na Indústria 4.0 como um conceito fundamental, o qual envolve a distribuição das responsabilidades de controle ao longo da cadeia de produção. Diferentemente dos modelos tradicionais de controle centralizado, nos quais todas as decisões são tomadas por uma única entidade, com ou sem intervenção humana, a descentralização permite que dispositivos e sistemas interajam e atuem autonomamente com base em informações coletadas em tempo real. Com isso, é possível melhorar a agilidade, a adaptabilidade e a eficiência dos processos industriais (BEIER et al., 2020; MORGAN et al., 2021).

Neste contexto, as cadeias de produção exigem muitos sensores e atuadores, dispositivos responsáveis por responder à estímulos físicos, como calor, luz, som, pressão, magnetismo, entre outros, e transmitir um sinal, em geral elétrico. Eles podem ser feitos de materiais já utilizados na indústria ou podem ser engenheirados com propriedades melhores, como materiais nanoestruturados e MEMS/NEMS (ARREGUI, 2016; ZANG et al., 2015). A partir dos avanços nessa área surgem os sensores inteligentes, com capacidades essenciais para a Indústria 4.0 como processamento de dados, o que contribui para a descentralização do controle; autocalibração e autodiagnóstico, garantindo a eficiência e a segurança no seu funcionamento; e comunicação sem fio, criando redes de sensores capazes de interagir e responder conjuntamente à cadeia de produção como um todo (MIRANDA et al., 2019; KALSOOM et al., 2020).

Dentre as tecnologias de comunicação, pode-se destacar a Internet das Coisas. Nela, sensores, robôs, válvulas etc., podem se comunicar diretamente com os sistemas digitais de controle, ou mesmo entre si por redes sem fio como Wi-Fi e Bluetooth, coordenando a cadeia de produção em tempo real, garantindo a rastreabilidade de produtos e processos, entre outros, com pouca ou nenhuma intervenção humana (BAI et al., 2020). Um método de implementação de IoT são placas de prototipagem eletrônica, como os Arduinos, ou microcontroladores, como placas ESP32, que possibilitam a utilização dos sistemas de

controle já presentes na indústria, reduzindo os custos e a logística de implementação (GATIAL; BALOGH; HLUCHÝ, 2020). A utilização dessas tecnologias é uma das bases para o controle descentralizado em cadeias de produção.

Quanto às tecnologias digitais, existem aquelas voltadas ao armazenamento dos dados gerados pelos sistemas físicos, como servidores físicos ou em nuvem. Além dessas, há tecnologias com foco no tratamento destes dados, como inteligências artificiais, redes neurais e sistemas de análise de *big data*. Este segundo tipo de tratamento de dados é fundamental, por conta do volume de informações gerados pela Indústria 4.0, o que torna difícil o tratamento por meios convencionais (BAI et al., 2020). Dois fatores contribuem fortemente para esta grande quantidade de informações, a quantidade de sensores e máquinas automatizadas que devem ser gerenciados e a necessidade desta gestão ocorrer em tempo real. Nas indústrias convencionais, geralmente o controle dos processos é limitado, para garantir respostas mais rápidas, sobretudo quando tratam de produtos mais voláteis (CARDUCCI et al., 2019; MIN et al., 2019).

Por conta do foco deste trabalho, as subseções seguintes tratam sobre a manufatura aditiva e a os sistemas microeletromecânicos e nanoeletromecânicos, como ferramentas úteis para a construção de sensores inteligentes para a Indústria 4.0.

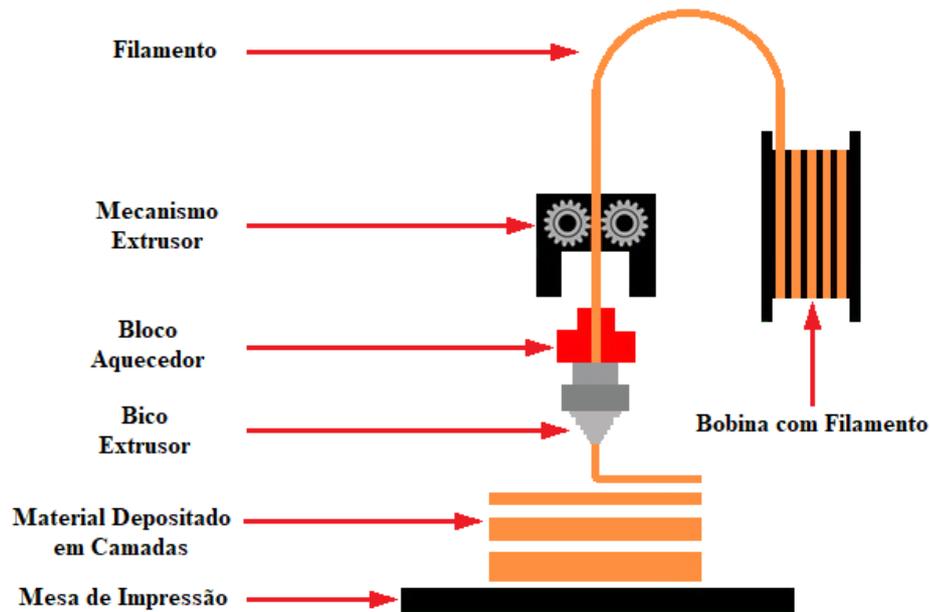
2.1.1 Manufatura Aditiva

A manufatura aditiva, também conhecida como impressão 3D, é basicamente um processo de produção de peças tridimensionais, uma camada por vez. Isto pode ser feito por meio de diversos métodos, com destaque para a estereolitografia (SLA, do inglês *stereolithography*), a sinterização seletiva a laser (SLS, do inglês *selective layer sintering*) e a modelagem por deposição fundida (FDM, do inglês *fused deposition modeling*). Na SLA são utilizadas resinas líquidas sensíveis a comprimentos de onda específicos da luz ultravioleta (UV), os quais as solidificam por fotopolimerização. Para construir um objeto tridimensional, uma plataforma é submersa na resina, à profundidade da altura desejada para cada camada, enquanto um laser UV desenha o formato desta camada do objeto, o qual é formado a partir da repetição deste processo (DIZON et al., 2019; MAINES et al., 2021). Na SLS são usados metais em pó, aquecidos próximos ao seu ponto de fusão, sobre uma plataforma que controla a altura das camadas. Neste método, um laser é responsável por aquecer o metal até o ponto de fusão, sinterizando as partículas dos pós enquanto desenha a forma da camada do objeto impresso. Após isso, a plataforma desce e uma nova camada de pó é depositada, para a repetição do processo (AHMED, 2019; DIZON et al., 2019).

Apesar de bastante utilizados, estes dois métodos são mais caros, tanto em função da matéria prima, quanto dos lasers utilizados, os quais também implicam em um elevado consumo energético. Por conta disso, o método mais popular de impressão 3D é o FDM, por sua simplicidade e seu relativo baixo custo, muito em função dos materiais utilizados

como o PLA e o ABS. A ideia básica deste método é extrudar um filamento de polímero termoplástico, através de um bico capaz de desenhar cada camada da peça sobre uma mesa de impressão (DIZON et al., 2019; SOLOMON; SEVVEL; GUNASEKARAN, 2021), como mostrado esquematicamente na Figura 2.

Figura 2 – Esquema básico da extrusão e deposição de filamentos termoplásticos por FDM.



Fonte: Adaptado de Two Trees².

Para isso, o filamento pode ser alimentado de duas formas usuais, com extrusoras do tipo *direct*, na mesma peça móvel que o bico extrusor, ou do tipo *bowden*, a qual é fixa na estrutura da impressora direciona o filamento por um tubo até o bico. O primeiro tipo facilita a alimentação da impressora durante a impressão e possibilita a utilização mais fácil de filamentos flexíveis, como o poliuretano termoplástico (TPU, do inglês *thermoplastic polyurethane*), com a desvantagem de permitir velocidades menores de impressão, já que impressoras com extrusoras *bowden* precisam movimentar menos massa durante seu funcionamento (AZHAR et al., 2023).

Além do tipo de extrusão, existem duas métodos mais comuns de movimentação destas impressoras, o cartesiano e o core-xy. No primeiro, o bloco de impressão, contendo o bico extrusor, o bloco aquecedor e a extrusora, caso seja do tipo *direct*, se move lateralmente por uma barra metálica definida como eixo y da máquina, enquanto a mesa de impressão se move para frente e para trás, no eixo x. Movimento do eixo z é feito pela movimentação ou da barra do eixo y ou da própria mesa para cima e para baixo. No sistema core-xy, a mesa não se move no plano xy e o bloco de impressão continua seu movimento em y. A diferença é que a barra do eixo y se move para frente e para trás, no eixo x, com o seu movimento e o do bloco aquecedor sendo controlados por um sistema único de correias. Ao

² Two Trees. **How do FDM 3D printers work?**. Disponível em: <https://twotrees3d.com/fdm-3d-printer-how-do-fdm-3d-printers-work>. Acesso em: 27 maio 2022.

custo desta complexidade, este método permite impressões mais precisas e a velocidades maiores, sobretudo com extrusoras *bowden* (SHAIK; SCHUSTER; SHAIK, 2021).

Comercialmente, todos estes tipos de impressoras utilizam filamentos com 1,75 *mm* de diâmetro e são extrudados por bicos de diâmetro entre 0,1 e 1,0 *mm*, sendo os mais comuns com 0,4 *mm*. O diâmetro do bico determina a resolução da impressão no plano *xy*, com bicos menores permitindo a impressão de detalhes mais finos, ao custo de tempos maiores de impressão, devido ao menor volume de material extrudado. Na direção *z*, a maioria das impressoras imprime camadas a partir de 0,05 *mm*, com a altura máxima de cerca de 80% do diâmetro do bico utilizado, para evitar problemas na aderência entre as camadas (LOFLIN et al., 2019; MUÑOZ et al., 2021; SADHYA et al., 2023).

Independentemente do método, para imprimir peças por MA, o primeiro passo é a construção de um modelo 3D em um computador, usualmente utilizado no formato *.stl*, o que é uma extensão nomeada a partir do termo *stereolithography*, apesar de ser referido por acrônimos como *standard triangle language* ou *standard tessellation language*, linguagem padrão de triângulos e de tesselação, respectivamente. Este tipo de arquivo é útil por ser utilizado em muitos softwares de modelagem 3D, porém sua principal funcionalidade é explicitada por seus acrônimos, pois os modelos 3D passam a ser representados por uma aproximação feita por meio de uma malha de triângulos, o que gera arquivos com bom balanceamento entre qualidade e tamanho do arquivo, além de facilitar a interpretação dos dados por softwares diferentes. O custo desta simplicidade é, no entanto, a impossibilidade de edições avançadas, além de mudança de escala e deformações simples. Apesar disso, a utilização de modelos já finalizados neste formato é uma prática comum na prototipagem rápida por MA (GRIMM, 2004).

Após esse processo, o arquivo na extensão *.stl* é importado em um software fatiador, responsável por dividir o modelo nas camadas que serão impressas, além de definir todos os demais parâmetros relevantes à impressão. No caso da FDM, são importantes a temperatura da mesa de impressão, a do bico extrusor, os quais dependem do polímero utilizado, a velocidade de impressão, a altura da camada, entre outros. Além disso, podem ser adicionados suportes para peças de geometrias mais complexas, impossíveis ou difíceis de ser impressos camada por camada, e definidos a forma de preenchimento das camadas, as quais são em geral cruzados, com uma preenchida à 90° com relação à outra (DIZON et al., 2019; NIJDAM; AGARWAL; SCHON, 2022; TANVEER et al., 2022).

Os parâmetros de impressão mais específicos utilizados neste trabalho serão apresentados na seção 3.1.1, enquanto uma aplicação avançada da impressão por FDM é apresentada na subseção 2.1.2.

2.1.2 Sistemas Micro e Nanoeletromecânicos

Como discutido na seção anterior, é possível imprimir dispositivos para comportar sensores e integrá-los à suas respectivas aplicações. Porém, é possível ir mais longe com

esta tecnologia ao produzir os próprios elementos sensores por manufatura aditiva. Neste contexto se encaixam os MEMS e os NEMS, os quais podem ser desenvolvidos para apresentar a resposta adequada a um estímulo externo, em geral com sensibilidade, seletividade, tempo de resposta etc., melhores do que sensores macroscópicos convencionais (JENA; GUPTA, 2021; YANG; ZHANG, 2021; ZANG et al., 2015).

Para exemplificar, sensores de pressão baseados em tecnologia de MEMS, apresentam algum comportamento mecânico que pode ser controlado por um sinal elétrico ou gera um sinal deste tipo por conta da sua deformação, como estiramentos e torções. Esse sinal pode ser recebido por microcontroladores, os quais transduzem a resposta do sensor, tornando possível a leitura em uma interface ou a comunicação via IoT, o que torna possível miniaturizar diversos tipos de dispositivos, como sensores de pressão, acelerômetros, giroscópios, dispositivos de radiofrequência, entre outros (JENA; GUPTA, 2021).

Neste sentido, diversas áreas geram demandas de sensores de pressão distintos. Por exemplo, na aeronáutica sensores da pressão de pneus, do óleo de motor e do combustível precisam medir pressões respectivamente próximas à 220, 1000 e 200 *kPa*. Na indústria automotiva, sensores de pressão de admissão, de diesel e do óleo de freio medem pressões respectivamente da ordem de 120, 300 e 5000 *kPa*. Na biomedicina, a pressão sanguínea, a intraocular, a de respiradores e a de ventiladores mecânicos precisa de sensores com sensibilidade à pressões de 16, 2, 4 e 2,45 *kPa* respectivamente. Seja na medição direta ou na medição de pressão diferencial, MEMS podem atender à esta demanda (JENA; GUPTA, 2021).

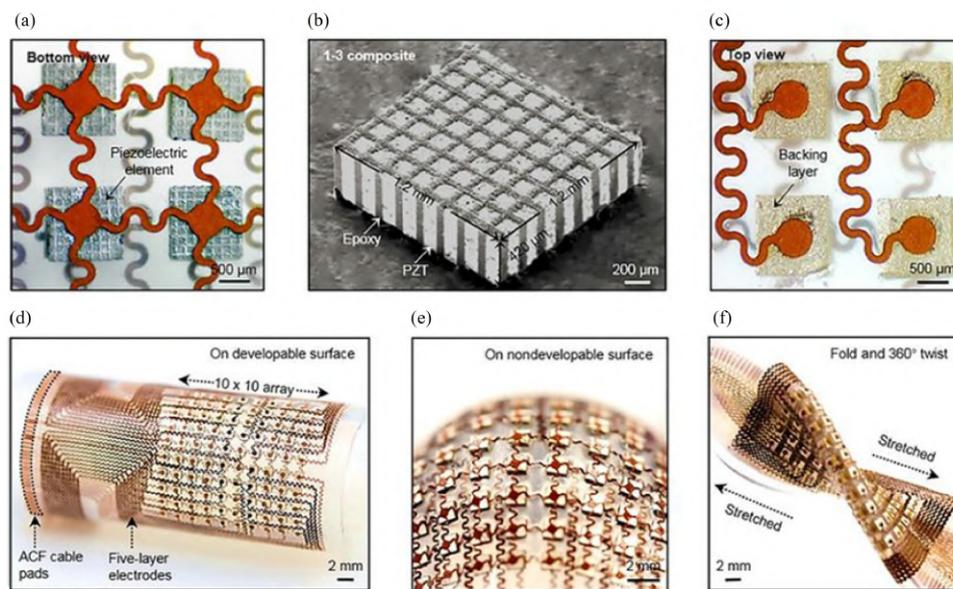
Uma vantagem dos MEMS é a possibilidade de produção em larga escala por processos como a micromaquinação em bloco ou superficial, do inglês *bulk or surface micromachining* respectivamente. Apesar de serem técnicas relativamente complexas, elas já são utilizadas na microeletrônica, por exemplo, permitindo a produção de MEMS com custo relativamente baixo. Todavia, o tamanho leva a dificuldades não só no processamento e visualização dos MEMS, mas também na sua testagem. Outra limitação desses processos é a necessidade de substratos rígidos (JENA; GUPTA, 2021).

Outro exemplo são os MEMS utilizados em materiais flexíveis, com aplicações diretas em roupas inteligentes e telas flexíveis, além peles e músculos artificiais (YANG; ZHANG, 2021). O principal obstáculo nestas tecnologias está na produção de materiais com flexibilidade suficiente, capazes de manter o alto desempenho presente nos dispositivos tradicionais. Para isso, uma opção é a utilização de nanomateriais e materiais orgânicos flexíveis por natureza. Outra opção são os materiais compósitos condutores à base de elastômeros. Com a escolha adequada de materiais e dos processos de produção, é possível produzir MEMS para dispositivos flexíveis, minimizando a degradabilidade dos materiais, sobretudo os orgânicos, e mantendo as características desejadas para esta tecnologia (YANG; ZHANG, 2021).

Para ilustrar estes tipos de dispositivo, Hu et al. (2018) apresenta um arranjo de

transdução ultrassônica, mostrado na Figura 3, construído como um MEMS composto de várias células de compósito piezoelétrico de tipo 1-3, interligadas por serpentinhas de cobre e poliimida, as quais são produzidas por ablação por laser pulsado. A estrutura resultante é localmente rígida, devido às células, porém ela é globalmente flexível, por conta das ligações entre as células. Isso permite que o dispositivo funcione em superfícies desenvolvíveis e não-desenvolvíveis³, o que permite sua utilização para a obtenção de imagens tridimensionais de superfícies complexas por ultrassom.

Figura 3 – Arranjo de transdução ultrassônica, em (a) visão inferior de quatro unidades ligadas, (b) micrografia obtida por MEV de uma célula, (c) visão superior de quatro unidades ligadas. Dispositivo (d) sobre uma superfície desenvolvível, (e) sobre uma superfície não-desenvolvível e (f) dobrado, estirado e torcido.



Fonte: Adaptado de Hu et al. (2018).

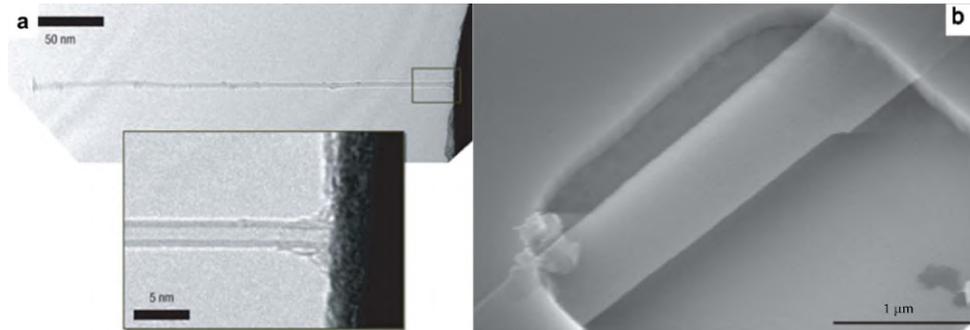
Se por um lado materiais com resposta gerada por efeitos em microescala definem os MEMS, os NEMS são produzidos de modo que estruturas nanométricas determinem suas respostas, sobretudo as advindas de efeitos quânticos. Neste sentido, abordagens do tipo *top-down*, no sentido de a produção de dispositivos partir de matérias-primas macroscópicas, se tornam mais complicadas de implementar, de modo que a micromaquinação usada em MEMS e a ablação por laser pulsado já não podem ser utilizadas eficientemente para NEMS. Assim, abordagens do tipo *bottom-up* passam a ser utilizadas neste contexto, pela síntese controlada de nanomateriais para compor os sistemas nanoeletromecânicos (ZANG et al., 2015).

Os desafios da produção de NEMS começam no controle da síntese dos nanomateriais, a exemplo dos NTCs, fulerenos e grafenos, os quais precisam de ambientes extremamente controlados para ser produzidos. Além disso, os NEMS precisam ser integrados à dispositivos microeletrônicos, para que seu sinal seja transduzido, além de

³ Superfícies desenvolvíveis são isométricas à planas, como a lateral de um cilindro, e as não-desenvolvíveis não o são, como a superfície de uma esfera.

necessitarem de processamentos confiáveis para a montagem dos sistemas, caso necessário. Ainda assim, como apresenta Zang et al. (2015), já foram produzidos sensores de massa com resolução atômica a partir de um NTCPM, bem como ressonadores eletromecânicos a partir da síntese de uma folha de grafeno suspensa sobre um substrato de óxido de silício, como mostrados na Figura 4.

Figura 4 – Micrografias eletrônicas de (a) transmissão de alta resolução de um NEMS com um NTC de parede dupla e (b) de varredura de uma NEMS com uma folha de grafeno.



Fonte: Adaptado de Zang et al. (2015).

Apesar disso, o processo de produção destes dispositivos é mais complexo do que o de materiais convencionais, uma vez que é necessário o controle de materiais nanométricos individuais. Como alternativa à essas construções em nanoescala, há a possibilidade de utilização de materiais nanoestruturados, o que pode ser feito pela dispersão de nanopartículas em matrizes metálicas, cerâmicas ou poliméricas. Neste contexto, nanopartículas metálicas, fulerenos, grafenos, NTCs, entre outros, são nanomateriais capazes de alterar, entre outras, as propriedades de transporte eletrônico em matrizes, sobretudo as poliméricas. Com isso, é possível produzir materiais macroscópicos com propriedades dependentes de sua fase nanométrica por meio de processos relativamente mais simples (CASALINI et al., 2019; ACQUAH et al., 2016).

Quando produzidos por manufatura aditiva, apesar de estarem além da resolução das impressoras por FDM, peças produzidas com filamentos nanoestruturados podem ser consideradas como sistemas nanoeletromecânicos simples, em função da escala nas quais suas propriedades, como a resistência elétrica, se originam. Neste sentido, uma das melhores alternativas para produção de MEMS e NEMS de custo relativamente baixo é a nanoestruturação de materiais pela adição NTCs, como será discutido nas seções seguintes.

2.2 Nanotubos de Carbono

Como apresentado, os NTCs são bons candidatos para produção de MEMS e NEMS via nanoestruturação de matrizes, como as metálicas e as poliméricas, sendo este último tipo detalhado na seção 2.3. Isto ocorre por conta das propriedades dos NTCs, por exemplo partindo da sua elevada condutividade elétrica, o trabalho de Rodrigues et al. (2022) apresentou um método de eletrodeposição de cobre e NTCs sobre cabos de alumínio, melhorando sua condutividade se comparado ao cabos comuns utilizados em

redes de distribuição elétrica. Outro exemplo é o trabalho de Pinheiro et al. (2019), que utilizou a elevada condutividade térmica dos NTCs para a construção de termocélulas baseadas em *buckypapers*, os quais são produzidos pela impregnação de NTCs em fibras de celulose. Por conta disso, esta seção apresenta as características fundamentais sobre os nanotubos de carbono, desde sua estrutura até algumas de suas propriedades, com destaque às propriedades elétricas.

Desde que foram identificados e descritos por Iijima (1991), os estudos sobre a estrutura e as propriedades dos NTCs mostraram resultados promissores para diversas áreas, dentre elas o desenvolvimento de sensores. Um dos fatores responsáveis por essas propriedades é a hibridização dos orbitais atômicos do átomo de carbono, similarmente ao que ocorre com outros elementos do grupo 14 da tabela periódica, como o silício e o germânio. Por apresentar seis elétrons, o átomo de carbono apresenta os orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$ em suas duas camadas eletrônicas. Os dois elétrons da camada interna estão fortemente ligados ao núcleo do átomo, enquanto que os elétrons da camada de valência estão ligados mais fracamente e são responsáveis pelas quatro ligações que o átomo de carbono pode fazer normalmente, por meio dos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021).

O que causa as diferentes hibridizações presentes nos materiais baseados em carbono é a pequena diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$, o que leva à sobreposição das funções de onda dos quatro elétrons de valência, alterando a ocupação desses orbitais a fim de aumentar a energia de ligação do átomo de carbono com seus vizinhos. Além disso, por apresentar apenas duas camadas, os átomos de carbono apresentam três hibridizações, sp , sp^2 e sp^3 , diferentemente do silício e do germânio, que apresentam majoritariamente hibridizações sp^3 , o que pode justificar que os compostos orgânicos sejam baseados principalmente em carbono e não nestes elementos (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021).

Na prática, as hibridizações no átomo de carbono influenciam diretamente na geometria dos orbitais e, conseqüentemente, na geometria das ligações atômicas possíveis, por exemplo com ligações lineares para a sp , trigonais planas para a sp^2 e tetragonais para a sp^3 . Como resultado, o carbono puro apresenta uma grande variedade de alótropos, sendo os mais comuns o grafite e o diamante. Apesar do grafite ser a forma termodinamicamente estável, o diamante é uma fase metaestável com elevada energia de ativação, de modo que apesar deste material se tornar grafite, isto ocorre muito lentamente. Desta forma, ambos alótropos existem em condições ambientes (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021).

Além do diamante, o carbono apresenta muitos outros alótropos metaestáveis, como fulerenos, grafenos, nanotubos de carbono, lonsdaleíta, entre outros. Deste modo, após sintetizados em condições específicas de temperatura, pressão, atmosfera etc., esses materiais podem ser utilizados em condições usuais. Essa variedade de alótropos se traduz

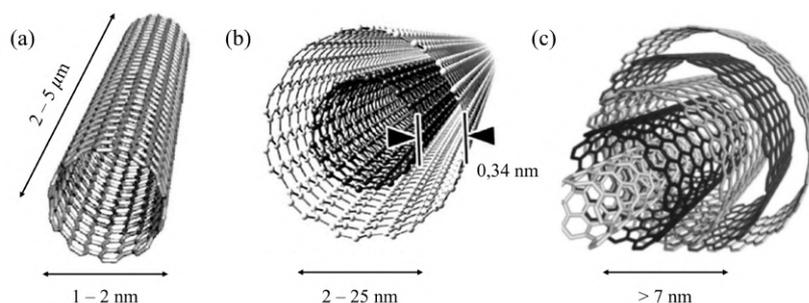
em uma variedade de propriedades distintas para materiais de carbono, por exemplo um dos materiais mais duros e isolantes elétricos é o diamante, enquanto um ótimo condutor elétrico e um dos materiais mais macios é o grafite. Vale destacar que as ligações sp^3 do diamante são mais fracas do que as sp^2 presentes no grafite, porém no primeiro as ligações formam uma estrutura tridimensional rígida, enquanto que no grafite há a formação de várias camadas de grafeno, as quais podem deslizar entre si, causando grandes diferenças entre suas propriedades (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021).

Assim como as folhas de grafeno que compõem o grafite e os fulerenos, os NTCs apresentam ligações com hibridização sp^2 , porém há bastante diferenças entre eles em função de suas estruturas geométricas. Enquanto os fulerenos apresentam estrutura esferoide fechada e o grafeno é plano, os nanotubos de carbono formam estruturas cilíndricas. Devido relevância à este trabalho, a estrutura e algumas das propriedades dos NTCs serão abordadas com mais detalhes nas subseções seguintes.

2.2.1 Classificação dos Nanotubos de Carbono

A classificação básica dos NTCs é feita em função de sua estrutura. Por exemplo, eles podem ser do tipo *open cap*, caso sejam abertos nas pontas, ou *closed cap*, caso contrário. Além disso, podem ter do tipo *single walled*, quando têm paredes simples, *double walled*, quando têm duas, e *multi walled*, quando têm várias. A Figura 5 mostra a estrutura básica dos NTCs de paredes simples e duplas e múltiplas, destacando a distância de $0,34\text{ nm}$ entre tubos, maior do que a distância interplanar de $0,335\text{ nm}$ das camadas de grafeno, o que é causado pela curvatura dos NTCs. Além disso, dependendo do número de paredes, os NTCPM podem ter diâmetros superiores à 100 nm .

Figura 5 – Nanotubos de carbono de (a) paredes simples (b) paredes duplas e (c) paredes múltiplas e suas dimensões usuais.

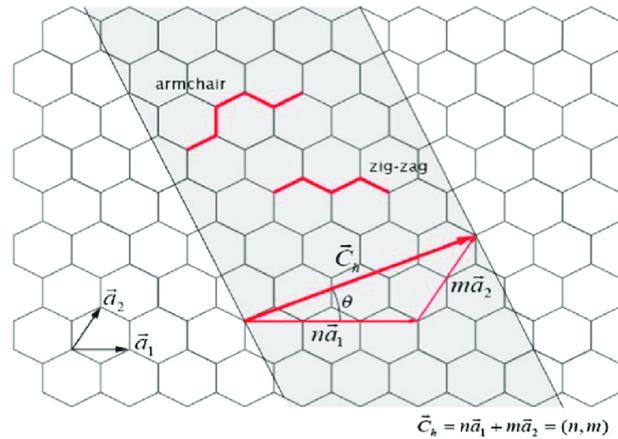


Fonte: Adaptado de Sonkar, Narvdeswar e Gupta (2021) e Devi e gill (2021).

Topologicamente, a estrutura cilíndrica dos NTCs pode ser representada de forma plana similar ao grafeno, o que muitas vezes é usado de forma didática para apresentar os NTCs como "folhas de grafeno enroladas em tubos", apesar de apresentarem sua estrutura cilíndrica desde sua síntese (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021). Ainda assim, essa representação é útil, sobretudo para

definir os índices de Hamada (n, m) , os quais indicam a posição dos átomos de carbono da estrutura em função dos vetores de base, que definem sua célula unitária, por meio do chamado vetor quiral $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, como mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Vetor quiral \vec{C}_h , ângulo quiral θ e índices de Hamada (m, n) .



Fonte: Boumia et al. (2014).

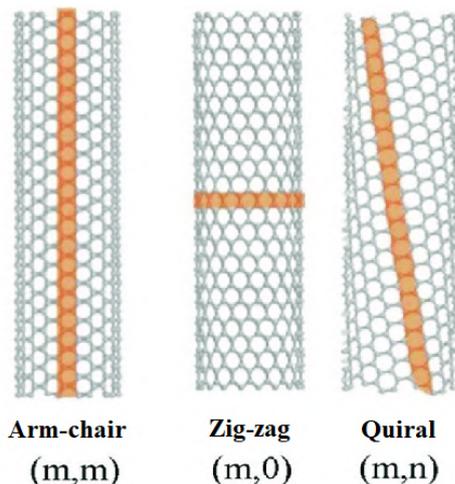
Nesta figura também é mostrado o chamado ângulo quiral, definido entre \vec{a}_1 e \vec{C} . A relação entre este ângulo e os índices de Hamada é dada pela equação

$$\theta = \arccos \frac{2n + m}{2\sqrt{m^2 + n^2 + nm}}, \quad (2.1)$$

o que indica mais claramente a direção na qual uma folha de grafeno é "enrolada para formar" um nanotubo (BOUMIA et al., 2014).

Com base nos índices de Hamada, os NTCs são classificados quanto à sua quiralidade em: *armchair*, quando os índices são iguais, o que é ilustrado por (n, n) ; *zigzag*, quando m é nulo, indicado por $(n, 0)$; e quiral, quando são índices quaisquer, apresentados como (n, m) . Esses índices indicam as estruturas mostradas na Figura 7 para os NTCs de paredes simples (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021).

Figura 7 – Orientação e índices de Hamada dos NTCs arm-chair, zig-zag e quiral.



Fonte: Adaptado de Boumia et al. (2014).

A quiralidade dos NTCs pode ser determinada, também, em função do ângulo quiral. Levando em conta a eq. 2.1, os NTCs são: *armchair*, para $\theta = 30^\circ$; *zigzag*, para $\theta = 0^\circ$; e quiral, para $0^\circ < \theta < 30^\circ$ (BOUMIA et al., 2014; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021). Apesar de parecer uma questão de aparência, a quiralidade dos nanotubos influencia diretamente nas propriedades dos NTCs, sobretudo os de paredes simples e duplas, como será discutido na subseção 2.2.3.

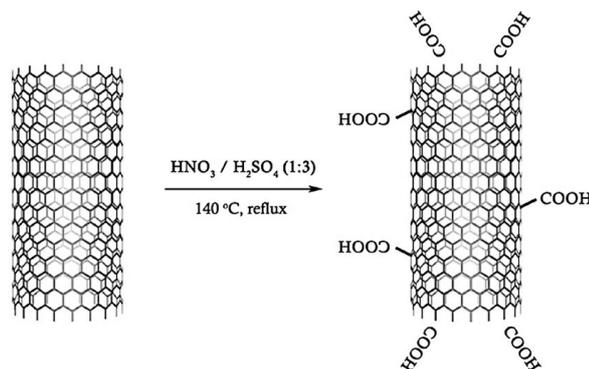
2.2.2 Funcionalização

Independentemente de suas classificações, os NTCs puros são inerentemente hidrofóbicos, o que dificulta sua dispersão uniforme na maioria dos solventes e em meios orgânicos. Neste contexto, a funcionalização dos nanotubos de carbono é essencial para o controle de sua solubilização, permitindo seu uso com solventes úteis para cada aplicação; o aumento de sua biocompatibilidade, reduzindo seu risco à saúde e possibilitando seu uso em sistemas de carregamento de fármacos; e para o controle de interação com outros grupos funcionais, o que pode ser utilizado para melhorar a adesão entre reforço e matriz e nanocompósitos (AFSHARI; MAZINANI; ABDOUSS, 2015).

A adição de grupos funcionais em NTCs pode ocorrer em suas pontas ou em suas paredes, tanto nos de paredes simples quanto nos de múltiplas, e este processo pode ser feito por diversos métodos, como: funcionalizações não covalentes nas paredes dos NTCs; funcionalizações por defeitos nas pontas e nas paredes; funcionalizações covalentes; encapsulação de moléculas dentro dos NTCs; e modificação de defeitos induzidos nos NTCs (AFSHARI; MAZINANI; ABDOUSS, 2015). Esses processos são possíveis por conta da facilidade de ligação dos átomos de carbonos com outros átomos, sobretudo o oxigênio.

Neste sentido, a oxidação dos NTCs em tratamentos ácidos é um dos métodos mais utilizados para a produção de NTCs funcionalizados, em particular com grupos carbonílicos ($-C=O$), carboxílicos ($-COOH$) e hidroxílicos ($-OH$). A Figura 8 mostra o efeito do tratamento de NTCs em refluxo ácido à $140^\circ C$.

Figura 8 – Representação da funcionalização covalente de um NTC em refluxo ácido em HNO_3/H_2SO_4 (1 : 3) à $140^\circ C$.



Fonte: Adaptado de Ribeiro et al. (2017).

Como desvantagem, este processo altera as propriedades dos NTCs em função dos defeitos produzidos em sua estrutura. Ainda assim, pela solubilidade em água e outras soluções aquosas, bem como a possibilidade de utilizar reações subsequentes para o controle dos grupos funcionais, este método se torna vantajoso para o processamento de materiais com NTCs. Isso é particularmente válido para nanocompósitos de matriz polimérica, uma vez que as cadeias poliméricas também podem ser grafitizadas nas paredes dos NTCs (AFSHARI; MAZINANI; ABDOUSS, 2015; RIBEIRO et al., 2017).

A funcionalização dos NTCs também pode ser feita por banho ultrassônico em soluções adequadas, o que também contribui para a dispersão dos NTCs ao romper as ligações de Van der Waals que causam a sua aglomeração. Por exemplo, como apresenta Nguyen et al. (2011), NTCs em solução de dimetilformamida (DMF) forma soluções estáveis quando apresenta grupos carboxílicos em sua estrutura, algo que não ocorre em NTCs puros mesmo após ultrassonicados. Segundo o autor, o DMF é adsorvido na superfície dos nanotubos por interações hidrofóbicas do tipo π - π , facilitando a sua dispersão durante banhos ultrassônicos.

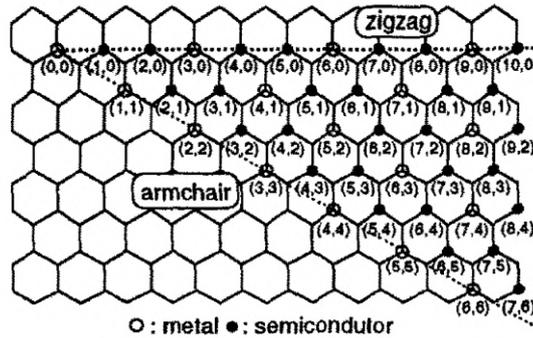
Outro exemplo é a utilização de acetona, a qual consegue dispersar NTCs funcionalizados com ácido carboxílico, o que pode ser feito também por ultrassom. Neste caso, como apresenta Menezes et al. (2018), NTCs com grupos carboxílicos podem ser dispersos em solventes polares, como água, etanol e a acetona. Isso ocorre em função da ionização desses grupos, formando ânions carboxilato (COO^-) que dão estabilidade eletrostática nesses tipos de solvente, ajudando a desagregar os NTCs. A formação de íons nos grupos funcionais nas paredes dos nanotubos também pode ser utilizada para a ligação com outros grupos e cadeias longas, como polímeros e proteínas (OH; KO; ZHANG, 2010).

Assim, para NTCs funcionalizados com ácido carboxílico, como os utilizados neste trabalho, a utilização de acetona e DMF como solventes, em conjunto com banhos ultrassônicos, é capaz de produzir suspensões estáveis, como descrito na seção 3.2.

2.2.3 Propriedades Elétricas

A análise básica do comportamento elétrico dos NTCs é feita dependendo se sua quiralidade. Como discutido por Saito, Dresselhaus e Dresselhaus (1998), para NTCs de paredes simples, as relações de dispersão de energia em uma dimensão, dependente do vetor quiral, pode ter um *gap* de energia nulo ou finito, indicando nanotubos com comportamento metálico ou semicondutor, respectivamente. A condição básica para um comportamento metálico é que a relação entre os índices de Hamada seja $2n + m = 3j$, com $j = 1, 2, 3, \dots$, de modo que os nanotubos do tipo *armchair* são sempre metálicos e os do tipo *zigzag* são semicondutores, quando não obedecem a esta relação. Similarmente, os nanotubos do tipo quiral também podem ser semicondutores ou metálicos. Estas informações são mostradas na Figura 9, indicando quais nanotubos são metálicos e semicondutores em função de seu índice de Hamada.

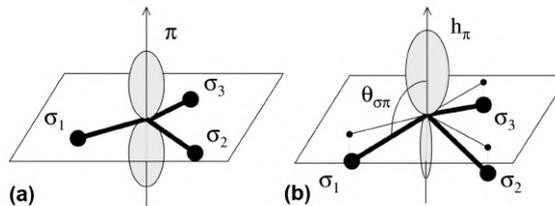
Figura 9 – Comportamento metálico e semicondutor em termos dos índices de Hamada.



Fonte: Adaptado de Saito, Dresselhaus e Dresselhaus (1998).

Para os nanotubos semicondutores, o *gap* de energia depende do inverso do diâmetro do tubo, de modo que as paredes mais externas de NTCs de parede múltiplas são sempre condutoras. Para este tipo de nanotubos, cada camada pode apresentar quiralidade distinta e, dentre elas, algumas podem ser semicondutoras, porém sua influência no comportamento final dos NTCs é negligível por conta do seu diâmetro (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998). A Figura 10 ajuda a esclarecer esse aspecto do transporte eletrônico em NTCs.

Figura 10 – Orbitais π (a) simétricos na estrutura plana grafeno e (b) assimétricos na estrutura curva dos NTCs.



Fonte: Adaptado de Dumitrică, Landis e Yakobson (2002).

Quando os átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 forma as estruturas hexagonais planares do grafeno por ligações σ , os orbitais π se organizam simétrica e perpendicularmente ao plano. Entretanto, a curvatura das paredes dos nanotubos induz assimetria nos orbitais π dos átomos de carbono, causando diferenças no transporte eletrônico relacionadas com a quiralidade dos NTCs. Também em função disso, quando maior o diâmetro dos nanotubos, menor é a curvatura e menor é a assimetria que desvia os NTCs do comportamento metálico do grafeno (DUMITRICĂ; LANDIS; YAKOBSON, 2002).

Como resultado, os NTCs exibem condutividade elétrica entre 10^2 e 10^6 S/m , comparável à do cobre e outros materiais metálicos, além de apresentar sensibilidade à deformação, tanto própria quanto do substrato. Isso induz a dopagem das paredes dos nanotubos quando curvadas, o que também afeta o espectro Raman do material (DUMITRICĂ; LANDIS; YAKOBSON, 2002; XIE; MAI; ZHOU, 2005; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021).

2.3 Nanocompósitos de Matrizes Poliméricas

Nanomateriais como os NTCs apresentam propriedades únicas, como discutido na seção anterior, de modo que seriam perfeitos para muitas aplicações caso essas características estivessem presentes em escala macrométrica. Entretanto, com o aumento do volume de material e a aglomeração das nanopartículas, os efeitos quânticos deixam de ser predominantes, o que torna as propriedades de *bulks* do material inferiores às nanopartículas individuais. Deste modo, o uso direto de nanomateriais, apesar de possível (ZANG et al., 2015), requer equipamentos mais caros e técnicas mais complexas, o que dificulta sua utilização em larga escala.

Uma alternativa é a utilização de nanopartículas como reforço em materiais compósitos, sejam eles de matrizes metálicas, cerâmicas ou poliméricas. Esses materiais nanocompósitos têm a vantagem de utilizar matrizes comuns, com propriedades e métodos de processamento já estabelecidos, que passam a apresentar algumas das propriedades únicas advindas das nanopartículas, ainda que em menor proporção. Por exemplo, os NTCs podem agir como um excelente reforço mecânico em matrizes poliméricas (ACQUAH et al., 2016), torná-los condutores elétricos (ZANG et al., 2015) e servir como condutores para tratamento térmico da matriz polimérica por micro-ondas (SWEENEY et al., 2017).

Neste sentido, a literatura indica que materiais nanocompósitos baseados em NTCs deste tipo podem atuar como sensores piezorresistivos. Por exemplo, Mitrakos et al. (2018) apresentam um sensor com poli(dimetilssiloxano) (PDMS) de resistência elétrica de $18\text{ k}\Omega$, variando até 50% desse valor quando a pressão vai de 0,45 a 1,15 MPa. Em seu trabalho, Zhang et al. (2022) utilizam um material de poliuretano à base de água (WPU, inglês *waterborne polyurethane*) e nanocristais de celulose (CNC, do inglês *cellulose nanocrystals*) como sensor de tração, porém com comportamento altamente não-linear para deformações maiores do que 1%. Khalid et al. (2022) produziram um sensor flexível com alta faixa de deformação à base de silicone, com sensitividades de cerca de 50% quando o material deforma entre 22 e 69%.

Além desses trabalhos, Ma et al. (2021) apresentam um sensor flexível e estável de NTCs e poli(estireno-etileno-butileno-estireno) (SEBS, do inglês *styrene-ethylene-butylene-styrene*) para monitoramento de saúde, capaz de medir pressões abaixo de 250 Pa e operar em mais de 2000 ciclos, com tempos de resposta e de recuperação respectivamente de 149 ms e 75 ms. Em outro trabalho, Xiang et al. (2021) construíram sensores de NTCs e poliuretano termoplástico (TPU, do inglês *thermoplastic polyurethane*), atingindo sensitividades de até 60% para deformações de 30% e estabilidade em 1500 ciclos com 5% de deformação. O diferencial destes dois trabalhos foi a utilização de manufatura aditiva por FDM para a produção dos sensores, mostrando a possibilidade de produção de nanocompósitos com o proveito da liberdade criativa da MA. Estes trabalhos são apresentados de forma resumida na Tabela 1.

Tabela 1 – Nanocompósitos de NTCs em matriz polimérica.

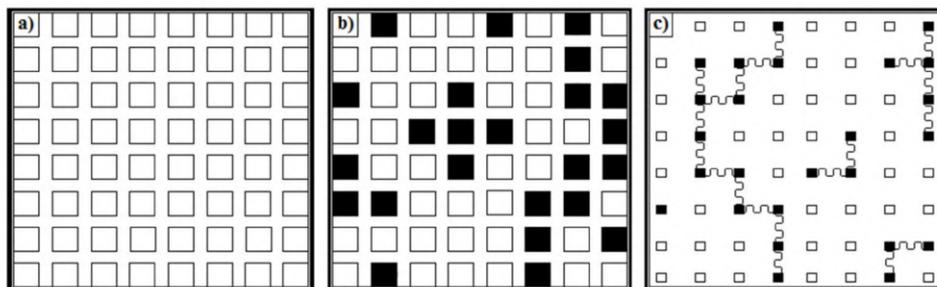
Material	Autor	Características
PDMS/NTC	Mitrakos et al. (2018)	2 %m; 50 % sens.; ~ 1 MPa
Silicone/NTC	Khalid et al. (2022)	4 % ; 50 % sens.; 22 a 69% deform.
SEBS/NTC	Ma et al. (2021)	>2000 ciclos; <250 Pa
TPU/NTC	Xiang et al. (2021)	>1500 ciclos; <30 % deform.

Fonte: Autorial Própria.

Em todos estes casos, a incorporação dos NTCs às matrizes garante condutividade elétrica para os materiais, assim como a resposta piezorresistiva desejada. Para que isso ocorra, é necessária uma concentração crítica de NTCs nas matrizes isolantes, o também chamada limiar de percolação. A condutividade elétrica varia pouco com variações na concentração abaixo desse limiar, mantendo as baixas condutividades das matrizes. Similarmente, a variação da concentração acima do limiar também varia pouco a condutividade do material, agora alta pela formação de canais de condução por meio dos NTCs (COELHO; MORALES, 2017).

Nesse processo, a mudança de um material isolante para um condutor é característica na vizinhança do limiar de percolação, indicada por uma redução brusca na condutividade por várias ordens de grandeza. Esse processo ocorre pelo aumento gradual da probabilidade p de ocorrerem sítios ocupados pelas nanopartículas condutoras, como ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Rede bidimensional (a) desocupada e (b) com $1 - p$ sítios desocupados. A percolação (c) acontece quando os p sítios ocupados por partículas condutoras começam a se ligar e formar canais de condução pelo material.



Fonte: Adaptado de Coelho e Morales (2017).

Abaixo do limiar de percolação, os sítios desocupados com probabilidade $1 - p$ de ocorrer isolam os sítios ocupados uns dos outros. Quando a concentração das partículas aumenta, juntamente com a probabilidade p , começa a haver a interligação de sítios próximos. Por esse motivo, pequenos aumentos na concentração geram a queda brusca da condutividade elétrica do material. Neste processo, a probabilidade crítica p_c para que isso ocorra é definida como o limiar de percolação do material. Após o limiar, o aumento da concentração pode criar novas interligações, porém isso já não impacta tanto a condutividade elétrica do material (COELHO; MORALES, 2017).

Kirkpatrick (1973) e Zallen (1983) apresentaram um modelo estatístico para descrever a concentração de sítios e de ligações, representado pela equação

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^\beta, \quad (2.2)$$

onde σ é a condutividade do material compósito, σ_0 a da partícula condutora, φ a fração volumétrica da partícula, φ_c a fração volumétrica crítica de percolação e β é o parâmetro que determina o aumento da condutividade acima do limiar de percolação. Neste modelo,

$$\varphi_c = p_c \nu, \quad (2.3)$$

onde p_c é a probabilidade crítica para que haja percolação pelos sítios ocupados e ν é um fator determinado pela localização da partícula na rede (KIRKPATRICK, 1973; ZALLEN, 1983; COELHO; MORALES, 2017).

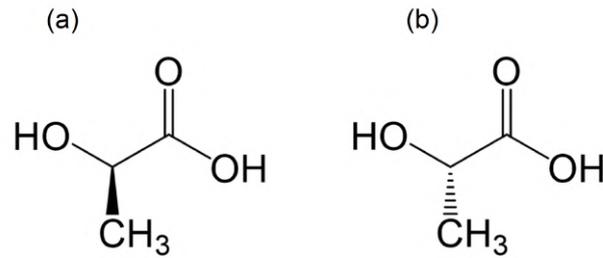
Este modelo ajuda a explicar a ideia por trás do mecanismo de percolação de materiais isolantes com cargas de partículas condutoras. No geral, esse modelo recebe correções, como o modelo do volume excluído, para levar em conta a geometria das partículas, uma vez que quanto mais irregular sua estrutura, menor é a concentração crítica para percolação (COELHO; MORALES, 2017). Apesar disso, o modelo básico bidimensional ajuda a ilustrar o mecanismo de percolação superficial em materiais poliméricos.

Diante desses trabalhos, a utilização da manufatura aditiva se torna viável para a produção de elementos sensores. Neste sentido, dois dos polímeros termoplásticos mais utilizados na MA são o PLA e o ABS, por seu relativo baixo custo em comparação com as propriedades mecânicas que eles apresentam. Por esse motivo, se torna interessante produzir nanocompósitos de ABS/NTC ou PLA/NTC por meio da adição controlada dos NTCs nesses polímeros. O revestimento com NTCs, como feito para o ABS neste trabalho, se apresenta como uma boa opção para a construção de NEMS piezorresistivos, mantendo o custo-benefício do processo por utilizar menos NTCs do que nos materiais apresentados nesta seção, os quais precisam de 1 a 4 % em massa de nanotubos pela dispersão em todo o volume dos materiais. Por tudo isso, é importante conhecer a estrutura e as propriedades básicas do PLA apresentadas na subseção 2.3.1 e, sobretudo, as do ABS apresentadas na subseção 2.3.2.

2.3.1 Polímero PLA

O PLA é um polímero formado a partir de monômeros de ácido lático, um subproduto natural do metabolismo de diversos animais, dentre eles os seres humanos. Sendo assim, este polímero é biodegradável e apresenta excelente biocompatibilidade, podendo ser utilizado em próteses, *drug delivery*, enxertos ósseos, entre outros. O ácido lático apresenta dois isômeros ópticos, dextrogiro e levogiro, respectivamente denominados de d-ácido lático e l-ácido lático (CASALINI et al., 2019), indicados na Figura 12.

Figura 12 – Estrutura química dos componentes do PLA: (a) d-ácido lático e (b) l-ácido lático.



Fonte: Adaptado de Casalini et al. (2019).

Para a produção do PLA, normalmente é utilizado um processo chamado de polimerização por abertura de anel, no qual cadeias longas de ácido lático são formadas a partir de um intermediário, conhecido como lactídeo. Basicamente, esta substância é um anel fechado, formado por duas moléculas de ácido lático, a qual surge naturalmente em reações envolvendo o ácido lático. Durante o processo de síntese, a quantidade de monômeros dextrogiros e levogiros pode ser controlada, o que influencia bastante nas propriedades do polímero final (CASALINI et al., 2019). Neste sentido, a Tabela 2 mostra algumas dessas propriedades, com a sua variação sendo explicada pela diferença nas concentrações dos isômeros do ácido lático.

Tabela 2 – Propriedades do PLA

Parâmetro	Valor	Unidade
Densidade	1,21 – 1,29	$g\ cm^{-3}$
Temperatura de fusão	164 – 184	$^{\circ}C$
Temperatura de Transição Vítreia	55 – 75	$^{\circ}C$
Resistência à tração	27 – 82	MPa
Módulo de Young	3,7 – 4,1	GPa
Elongação	3 – 10	%
Resistência ao Impacto Izod	13 – 24,6	$J\ m^{-1}$

Fonte: Adaptado de Wypych (2016).

Como pode ser observado, o PLA apresenta boas propriedades mecânicas, apesar de relativamente frágil. Deste modo, ele pode ser utilizado como substituto de plásticos produzidos a partir de fontes fósseis, o que se torna vantajoso levando em conta sua biodegradabilidade.

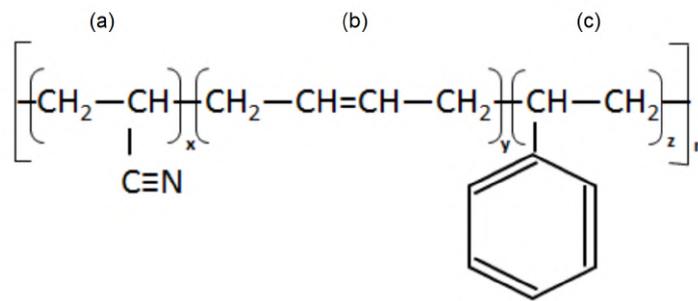
2.3.2 Polímero ABS

O ABS é um copolímero termoplástico composto por três tipos de monômero, a acrilonitrila, o butadieno e o estireno, de modo que é um material que harmoniza a dureza e a elasticidade, pela adição das características borrachosas do butadieno na estrutura

quebradiça do poliestireno. Ainda melhor, este equilíbrio pode ser controlado durante a produção do polímero, em função da proporção de cada monômero no material final, tornando-o bastante versátil e explicando a grande aplicabilidade industrial, sobretudo na MA (CHA et al., 2005).

A estrutura básica do ABS consiste em uma matriz composta por poli(estireno-acrilonitrila) (SAN, do inglês *styrene-acrylonitrile copolymer*), na qual são grafitizadas cadeias de poliacrilonitrila (PAN, do inglês *polyacrylonitrile*) e de polibutadieno (PB). A estrutura química destes componentes é mostrada na Figura 13.

Figura 13 – Estrutura química dos componentes do ABS: (a) acrilonitrila, (b) butadieno e (c) estireno.



Fonte: Adaptado de Turku, Kasala e Kärki (2018).

O ABS comercializado normalmente é produzido com razões entre 21 e 27 % de acrilonitrila, 12 e 25 % de butadieno e 54 e 63 % de estireno, garantindo respectivamente boa resistência química; resistência a impactos; e dureza e processabilidade (CHA et al., 2005; WYPYCH, 2016). Nessas proporções, as propriedades mecânicas do ABS são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades do ABS

Parâmetro	Valor	Unidade
Densidade	1,03 – 1,09	$g\ cm^{-3}$
Temperatura de fusão	220 – 260	$^{\circ}C$
Temperatura de Transição Vítre	58 – 107	$^{\circ}C$
Resistência à tração	25 – 65	MPa
Módulo de Young	1,8 – 2,4	GPa
Elongação	8 – 20	%
Resistência ao Impacto Izod	30 – 450	$J\ m^{-1}$

Fonte: Adaptado de Wypych (2016).

A partir destas propriedades, o ABS se apresenta como uma alternativa viável para um sensor deformável, tanto para evitar fraturas durante seu funcionamento, quanto para garantir a restituição elástica do sensor quando a pressão sobre ele cessa. Neste contexto, apesar do ABS se comportar como isolante elétrico como outros plásticos, seu revestimento

com NTCs pode fazer com que o material ultrapasse seu limiar de percolação, como será discutido na seção 4.3.

2.4 Espectroscopia Raman

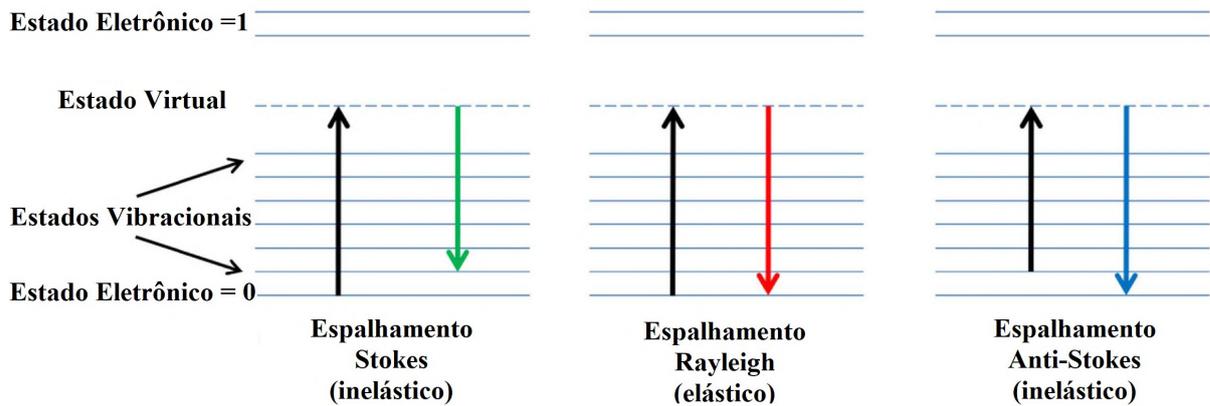
Os nanotubos apresentam propriedades vibracionais únicas, as quais podem ser investigadas por Espectroscopia Raman para determinar estrutura, compressões, impurezas, cristalinidade, entre outros. Esta técnica foi descoberta experimentalmente pelo indiano Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928, e funciona por conta de um efeito homônimo descoberto por este pesquisador, no qual fótons de luz monocromática são espalhados com frequências ligeiramente distintas, o que está associado à diferença de energia de dois estados vibracionais (LAMBERT, 1987; SALA, 2008; JONES et al., 2019). O princípio básico desse fenômeno está na perturbação dos níveis de energia das ligações químicas das amostras, causada pelo campo elétrico da radiação incidente, de modo que a energia oscila em torno do nível de energia original.

Outra técnica muito utilizada é a espectroscopia no infravermelho, a qual também obtém informações a partir do comportamento vibracional dos materiais. No entanto, os modos vibracionais ativos no infravermelho são aqueles que causam variações do momento dipolar das moléculas do material, de modo que este efeito depende da polarização do material. Em contrapartida, os modos ativos no Raman são aqueles que causam variação na polarizabilidade das moléculas, porque a formação de dipolos é induzida pela própria radiação incidente. Neste sentido, moléculas polares presentes no ambiente, como a da água, complicam as análises de espectroscopia no infravermelho, enquanto a Raman pode ser executada sem grandes problemas em condições ambientes (LAMBERT, 1987; SALA, 2008; JONES et al., 2019).

O espalhamento dos fótons por um sistema perturbado pode ocorrer de duas formas básicas, elasticamente e inelasticamente. O caso elástico é chamado de espalhamento Rayleigh, com o fóton sendo absorvido, levando o sistema a um estado excitado, e sendo emitido com mesma energia, quando o sistema retorna ao seu estado inicial. No caso inelástico, há o espalhamento do tipo Stokes, no qual o fóton é emitido com menor energia, quando o sistema vai de um estado excitado para um estado de energia maior do que o inicial. Neste caso, há também o espalhamento do tipo anti-Stokes, no qual o fóton é emitido com energia maior, após ser absorvido pelo sistema já excitado e ser emitido quando ele retorna a seu estado fundamental (LAMBERT, 1987; SALA, 2008; JONES et al., 2019).

Estes tipos de espalhamento estão representados na Figura 14.

Figura 14 – Esquema dos espalhamentos Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes



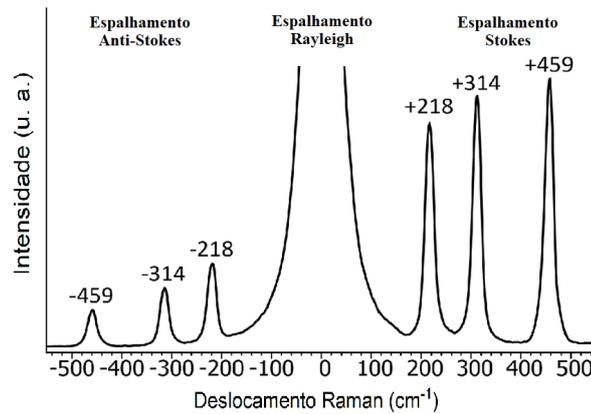
Fonte: Adaptado de Lupoi, Gjersing e Davis (2015).

Nela são mostrados dois estados eletrônicos acessíveis, assim como os estados vibracionais das moléculas do material. Os estados virtuais representam estados quânticos de vida curta, os quais são acessados brevemente quando os elétrons são excitados pelos fótons incidentes, antes de retornarem a um estado menos energético emitindo um fóton (LAMBERT, 1987; SALA, 2008; JONES et al., 2019).

Do ponto de vista prático, um equipamento de Espectroscopia Raman detecta os fótons espalhados em função do número de onda resultante desse processo, denominado deslocamento Raman. A partir de um laser monocromático de frequência conhecida, é possível determinar em quais regiões do espectro há mais espalhamento, as quais aparecem como picos de sinal em um espectro Raman e são correspondentes aos modos normais de vibração do sistema perturbado pela onda eletromagnética incidente. Isso acontece quando a vibração natural das estruturas da amostra é próxima às da perturbação causadas pelos fótons incidentes. Nesses casos, há ressonância resultante dessa interação, correspondendo justamente à estrutura do material analisado (LAMBERT, 1987; SALA, 2008; JONES et al., 2019).

No geral, os equipamentos são ajustados para detectar apenas a região positiva do espectro, correspondente ao espalhamento Stokes, ignorando a região em torno do zero, correspondente ao espalhamento Rayleigh e a negativa, correspondente ao anti-Stokes. Isso é feito por conta da maior intensidade das bandas obtidas na região positiva, para amostras comuns, como observado na Figura 14. Porém, em casos especiais, é conveniente analisar o espalhamento anti-Stokes, como quando há plásmons de superfície no material (LAMBERT, 1987; SALA, 2008; JONES et al., 2019). As regiões do espectro e exemplos de bandas de vibração são mostradas na Figura 15, destacando a grande intensidade do espalhamento Rayleigh, o qual não fornece informações tão relevantes sobre amostras quanto os demais e usualmente precisa de um filtro para evitar a saturação do detector.

Figura 15 – Regiões de espalhamento anti-Stokes, Rayleigh e Stokes de um espectro Raman.



Fonte: Adaptado de Campanella, Palleschi e Legnaioli (2021).

Vale destacar que esta técnica não fornece dados quantitativos sobre composição química, pois apesar de estar diretamente associada à ligação química entre elementos, pode haver alguns que não apresentam essa resposta ressonante à lasers no espectro visível. Um bom exemplo a esse respeito vem da análise de espectros Raman de uma mesma amostra, porém obtidos com lasers de frequências diferentes. Nesses casos, há diferenças na intensidade ou, até mesmo, na presença de alguns modos vibracionais, por conta da interação distinta que ocorre com lasers de energias diferentes (LAMBERT, 1987; SALA, 2008; JONES et al., 2019).

Deste modo, os resultados desta técnica são relacionados a parâmetros como o comprimento de ligações, as forças de ligação, ao arranjo geométrico dos átomos no material, entre outros. A Tabela 4 apresenta alguns dos modos vibracionais detectáveis na espectroscopia Raman.

Tabela 4 – Modos vibracionais característicos de grupos funcionais orgânicos no espectro Raman.

Grupo ou Classe	Região do Espectro (cm^{-1})	Intensidade	Detalhes
Alcoois $R-OH$	3300 – 3400	Muito fraca	OH estiramento, larga
	1350 – 1450	Média	OH flexão no plano
	1050 – 1150	Média-forte	$C-O$ est. Assimétrico
Alcanos $C-C$	2800 – 2980	Muito forte	CH estiramento
	1450 – 1475	Forte	CH_3 deform. antissim.
	1300 – 1350	Média-forte	CH_2 flexão
Alcenos $C=C$	3010 – 3090	Média	CH estiramento
	1600 – 1675	Média-forte	$C=C$ estiramento
	1200 – 1450	Muito forte	CH deform. no plano
Aromáticos	3020 – 3070	Forte	CH estiramento
	1580 – 1620	Média-forte	$C=C$ estiramento
	1015 – 1045	Média	CH flexão no plano
	990 – 1010	Muito forte	Respiração do anel
Carbonila $C=O$	1650 – 1870	Fraca-forte	$C=O$ estiramento
Ácido Carboxílico	1640 – 1680	Forte	$C=O$ est. sim.
Metil $-CH_3$	2800 – 2980	Muito forte	CH estiramento
	1460 – 1470	Forte	CH_3 deformação
Metileno $=CH_2$ ou $-CH_2-$	3070 – 3090	Forte	$=CH_2$ est. antissim.
	2980 – 3020	Forte	$=CH_2$ est. simétrico
	2920 – 2940	Forte	$-CH_2-$ est. antissim.
	2850 – 2860	Forte	$-CH_2-$ est. simétrico
	1150 – 1350	Média-forte	CH_2 torção

Fonte: Adaptado de Lambert (1987).

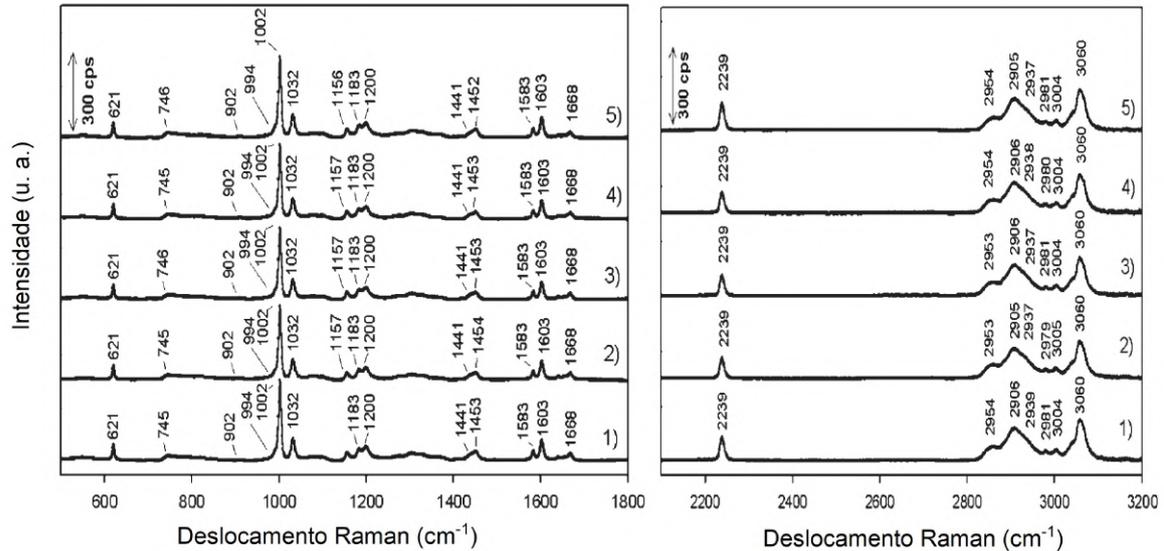
Os grupos funcionais apresentados na tabela são alguns dos presentes nos espectros Raman do ABS e dos NTCPM-COOH, como será abordado as seções 2.4.1 e 2.4.2, respectivamente. A partir desses dados é perceptível que mesmo que o material apresente apenas um composto, o espectro Raman apresentará bandas associadas a cada tipo de vibração possível. Desta forma, materiais complexos podem apresentar bandas mais largas, originadas da sobreposição das bandas resultantes de cada um de seus grupos funcionais (LAMBERT, 1987; SALA, 2008; JONES et al., 2019).

2.4.1 Espectro Raman do Polímero ABS

O espectro Raman do ABS é um reflexo direto dos monômeros que ele contém, de modo que ele apresenta similaridades com os espectros de cada um, como apresentado por Bikulčius, Ignatjev e Ručinskienė (2014). Como discute o autor, a Figura 16 mostra

o espectro Raman de cinco amostras de ABS, obtidas de fornecedores distintos, destacando os principais modos vibracionais associados à estrutura do material, nas regiões do deslocamento Raman de 500 a 1800 cm^{-1} e de 2100 a 3200 cm^{-1} .

Figura 16 – Espectro Raman de cinco amostras de ABS puro



Fonte: Adaptado de Bikulčius, Ignatjev e Ručinskienė (2014).

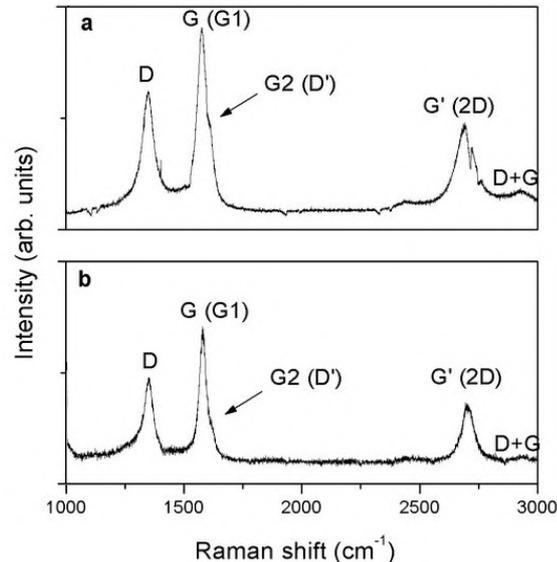
De acordo com Bikulčius, Ignatjev e Ručinskienė (2014) e Lambert (1987), as vibrações intensas identificadas em 1002 cm^{-1} são referentes à respiração dos anéis benzênicos, presentes no estireno, com o modo vibracional em 3060 cm^{-1} sendo associado ao estiramento das ligações $C-H$ desses anéis e de alcenos nas cadeias. Nessa região estão presentes também os modos vibracionais do metileno e do estiramento de grupos $C-H$ nos alcanos, o que resulta em uma banda larga e irregular com várias subbandas. A vibração associada às ligações carbono-carbono do benzeno são identificadas em 1583 e 1603 cm^{-1} . As associadas à cadeias planares de carbono se manifestam em 994 cm^{-1} . Além dessas, a ligação $C \equiv N$ da acrilonitrila é identificada pela banda em 2239 cm^{-1} . Outras vibrações importantes são as de estiramento das cadeias de alcanos, em 1077, 1100 e 1200 cm^{-1} , bem como a do radical de vinil no polibutadieno em 1640 cm^{-1} e as dos isômeros cis e trans das regiões com ligações duplas entre carbonos, respectivamente em 1653 e 1668 cm^{-1} .

2.4.2 Espectro Raman dos Nanotubos de Carbono

Os NTCs, como qualquer material, apresentam bandas características em seu espectro Raman. A posição dessas bandas, sua largura, o aparecimento de subbandas, entre outros, são fatores que não só mostram a presença dos NTCs na amostra analisada, como também descrevem as características específicas dos nanotubos analisados, como grafitação dos nanotubos, seus defeitos e desordem estrutural, além de suas funcionalizações

(DRESSELHAUS et al., 2005). A Figura 17 apresenta as principais bandas do espectro Raman dos nanotubos de carbono.

Figura 17 – Espectro Raman de NTCs de paredes múltiplas em (a) alta e (b) baixa concentração.



Fonte: Adaptado de Zdrojek et al. (2004).

Nos NTCs os principais modos vibracionais são indicados pelas bandas *D* e *G*, localizadas aproximadamente em 1347 e 1582 cm^{-1} , respectivamente. A banda *D* se origina de espalhamentos Raman de segunda ordem e indica a presença de defeitos, como vacâncias, átomos substitucionais, carbono com hibridização sp^3 , entre outros. A banda *G* indica as vibrações de estiramento das ligações carbono-carbono dos NTCs, indicando o grau de cristalinidade do material (DRESSELHAUS et al., 2005). No geral, a razão entre as intensidades da banda *G* e a *D* é um bom indicativo deste parâmetro, pois quando a banda *D* é maior do que a *G*, e a razão é menor, normalmente os NTCs apresentam baixa cristalinidade.

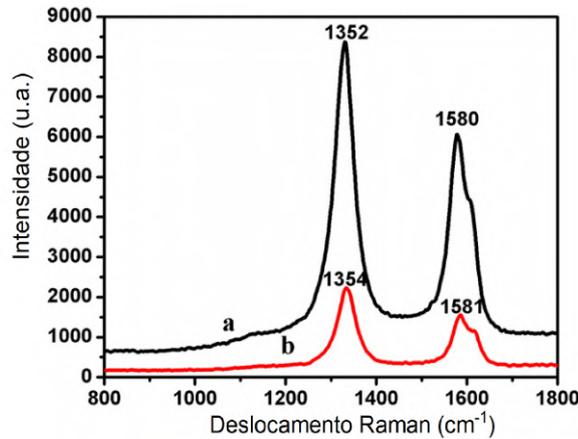
Apesar de naturalmente menor para NTCs de parede múltiplas, a queda da razão I_G/I_D indica o aumento de defeito nas paredes dos nanotubos, o que pode ser causado tanto por ultrassonicação quanto pela ação de solventes, como acetona e ácidos, por exemplo (NGUYEN et al., 2011). Assim, este é um resultado normal do processamento dos NTCs, tanto quando são submetidos aos solventes como quando são ultrassonicados.

Outras bandas importantes nos NTCs são a *D'* e a *2D*, sendo a primeira um indicativo de assimetria da banda *G*, logo de sua desordem, e a outra associada basicamente à modos vibracionais de segunda ordem da banda *D*. Adicionalmente, a banda *D + G* apresenta modos vibracionais combinados de segunda ordem das bandas *G* e *D* (DRESSELHAUS et al., 2005; SHUAIB; MOHAMMED; BURHANUDIN, 2013). No geral, a identificação destas bandas é suficiente para confirmar a presença de NTCs em matrizes, bem como indicar sua interação com elas e o efeito do processamento sobre o material.

Para exemplificar, a Figura 18 mostra dois espectros Raman de NTCs de paredes

múltiplas dispersos em uma solução de dimetilformamida (DMF), obtidos por Nguyen et al. (2011) com laser com comprimento de onda de 633 nm e 4 mW de potência.

Figura 18 – Espectro Raman de NTCs de paredes múltiplas dispersos em DMF, puros em preto e funcionalizados com ácido carboxílico em vermelho.



Fonte: Adaptado de Nguyen et al. (2011).

Como pode ser observado, o tratamento ácido para a funcionalização dos nanotubos induz o deslocamento as bandas *D* e *G* para frequências mais altas e, principalmente, reduz a intensidade das bandas. Como discute Nguyen et al. (2011), além desses efeitos, a proporção entre as intensidades das bandas *G* e *D*, já baixa para NTCs de paredes múltiplas, diminui mais por conta dos defeitos e funcionalizações gerados pelo tratamento ácido.

Para uma análise mais profunda, a tabela 4 apresenta alguns dos modos vibracionais que compõem as bandas do espectro Raman dos nanotubos de carbono. A região da banda *G*, entre 1500 e 1700 cm^{-1} , apresenta os modos vibracionais de estiramento das ligações $C=C$, as quais são muito intensas para materiais com hibridização sp^2 como o grafeno e os NTCPS, por conta da regularidade da estrutura dos materiais. Defeitos e funcionalizações diminuem a intensidade da banda *G* e induzem a formação de bandas satélites, por exemplo pelos modos vibracionais das carboxilas ligadas nas paredes dos tubos.

Neste sentido, os defeitos nas paredes dos NTCs além de diminuir o espalhamento Raman pelas paredes, induzem a formação de outros grupos funcionais e ligações, como $C-C$, CH_2 e CH_3 , por exemplo. Esses modos vibracionais se manifestam na região entre 1100 e 1500 cm^{-1} , compondo a banda *D* do espectro Raman dos NTCs. De fato, Dresselhaus et al. (2010) e Reis et al. (2018) discutem em detalhes as subbandas presentes nos espectros dos nanotubos de carbono.

Seguindo a análise desses autores, a banda *G* de NTCPM é separada em duas subbandas principais, G_{int} e G_{ext} , associadas respectivamente aos modos vibracionais das ligações $C=C$ das paredes mais internas e das mais externas dos nanotubos. Essas subbandas são sensíveis à alteração da distância entre átomos de carbono, alterações por *dopping* no material, além de deformações nos nanotubos. Além dessas, aparecem também a subbanda *D'*, originada de um processo de dupla ressonância do espalhamento

de segunda ordem e que indica a desordem estrutural das paredes dos nanotubos, e a $G_{BWF-like}$ comparada à subbanda com fator de assimetria de Breit-Wigner-Fano presente em NTCPS metálicos, a qual é sensível do diâmetro dos tubos (BROWN et al., 2001; DRESSELHAUS et al., 2010; REIS et al., 2018).

A banda D também apresenta uma coleção de subbandas, com destaque para D_E e D_D e as componentes associadas aos fônons longitudinais ópticos e acústicos, respectivamente D_{LO} e D_{LA} . Além dessa, surge uma subbanda entre as bandas D e G , denominada por Reis et al. (2018) como D_{middle} e associada ao grau de carbono amorfo nos NTCs. Por fim, em altas frequências aparecem subbandas $2D_E$ ($D + D_E$) e $2D_D$ ($D + D_D$), entendidas como combinações entre a banda D e as subbandas D_E e D_D , similarmente ao que ocorre para a banda $D + G$ (ZDROJEK et al., 2004; DRESSELHAUS et al., 2010; REIS et al., 2018).

O entendimento dos modos vibracionais do ABS e dos NTCs é fundamental para avaliar a interação entre ambos após a preparação de nanocompósitos, assim como entender os efeitos do processo de produção sobre cada material, como será discutido na seção 4.4.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção de um dispositivo NEMS por meio da impressão 3D por FDM, o primeiro passo foi escolha dos materiais utilizados para a MA. Por conta do menor custo e da ampla utilização nesta área, os polímeros ABS e PLA são as principais opções. Devido as propriedades mecânicas do ABS serem superiores ao PLA quanto à deformação, como discutido na seção 2.3.2, ele foi o material utilizado para o elemento sensor do dispositivo, para funcionar sob estresse mecânico em função de sua piezorresistividade. Por outro lado, a biodegradabilidade do PLA foi determinante para sua escolha como material para as demais partes do dispositivo, cujas propriedades mecânicas não influenciam diretamente na sua operação. Com isso, o possível impacto ambiental da produção em larga escala deste dispositivo é minimizado desde estas etapas iniciais de produção.

Para a produção do nanocompósito foram utilizados NTCs de paredes múltiplas (NTCPM), cujo maior número de camadas, além de reduzir a toxicidade, garante que apresentem comportamento metálico quanto ao transporte eletrônico, como discutido na seção 2.2. Os NTCs precisaram ser solubilizados em uma solução capaz de interagir com a matriz polimérica, de modo que o solvente selecionado foi a acetona por sua capacidade de dissolução do ABS. Por esse motivo, foram utilizados NTCPM funcionalizados com ácido carboxílico (NTCPM-COOH), em função de sua solubilidade em solventes polares, como água e acetona, algo abordado na seção 2.2.2. Deste ponto em diante, deve estar subentendido que NTCs se referem aos NTCPM-COOH, mesmo quando isto não for explicitado.

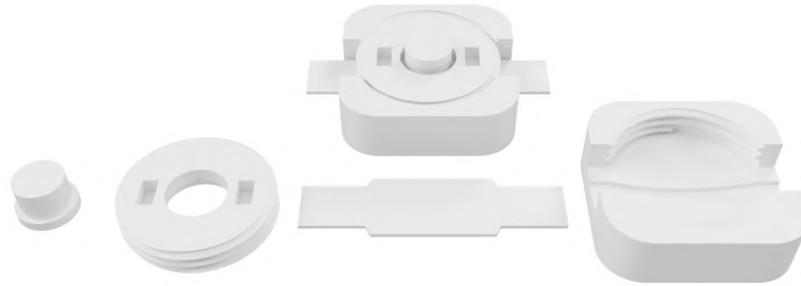
Após a seleção dos materiais, as partes do dispositivo e amostras do elemento sensor foram impressas, para a investigação do comportamento após a adição dos NTCPM-COOH. Para isso, foi definido o modelo digital tridimensional do sensor, como mostrado na seção 3.1, foram produzidas amostras de controle, com ABS puro, e outras com a adição de camadas de NTCs após a impressão, cujo processo é descrito na seção 3.2. Os grupos de amostras produzidos foram utilizados para os estudos da morfologia resultante da superfície dos elementos sensores, assim como suas propriedades vibracionais, por meio das caracterizações propostas na seção 3.3. Desta forma, é possível analisar o grau de dispersão, o arranjo dos nanotubos, a interação dos NTCs com a matriz, a adesão entre matriz e reforço, entre outros fatores essenciais para determinar a melhor forma de produção dos sensores. A prototipagem e impressão do dispositivo e dos elementos sensores; o método de produção dos NEMS e os métodos de caracterização utilizados serão tratados no decorrer deste capítulo.

3.1 Prototipagem do Dispositivo Sensor

Após delimitadas as ideias de funcionamento de um elemento sensor piezorresistivo nanoestruturado, a manufatura aditiva possibilitou a prototipagem rápida de diversos

modelos de dispositivos, com o objetivo de detectar a pressão exercida sobre eles de acordo com a sua deformação. Para isso o *software* Autodesk Inventor foi utilizado para a construção do modelo de sensor mostrado na Figura 19, construído para funcionar como um botão.

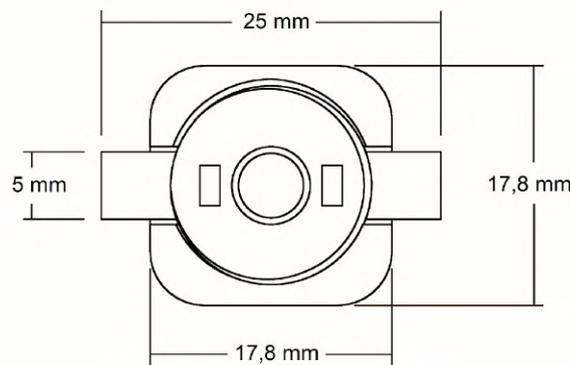
Figura 19 – Renderização do modelo 3D do dispositivo sensor montado e desmontado.



Fonte: Autoria Própria.

Após isso, o modelo foi exportado em formato .stl para ser configurado para impressão no *software* fatiador como discutido na subseção 2.1.1. A Figura 20 destaca as principais dimensões do dispositivo, cuja altura total é de aproximadamente 7 mm.

Figura 20 – Vista superior do dispositivo montado com as principais dimensões.



Fonte: Autoria Própria.

Como observado nas figuras, o elemento sensor tem uma parte central maior com largura de 7 mm e duas extremidades para atuar como terminais elétricos. Ele fica em uma base com tampa enroscável e com um atuador para causar sua deformação, cujo diâmetro da superfície de contato é 5,8 mm. Para minimizar a possibilidade falha catastrófica, a base tem desnível máximo de 1 mm em seu centro para evitar deformações plásticas e fraturas nos elementos sensores. Além disso, ela apresenta um canal central para evitar alterações drásticas nos canais de condução formados pelos nanotubos no decorrer do funcionamento do sensor, em particular nos elementos sensores sem a camada extra de ABS, como serão apresentados na seção 3.2. Após esse processo de modelagem, os parâmetros necessários para a sua impressão precisaram ser definidos, como discutido na 3.1.1.

3.1.1 Impressão

Após a modelagem digital, o desenho das peças tridimensionais foi importado para o *software* fatiador PrusaSlicer para o ajuste dos parâmetros de impressão, em particular a orientação de impressão, transversal ou longitudinalmente à direção de maior comprimento das amostras. No geral, estes parâmetros foram os mesmos para todas as peças, sendo os mais importantes sumarizados na Tabela 5.

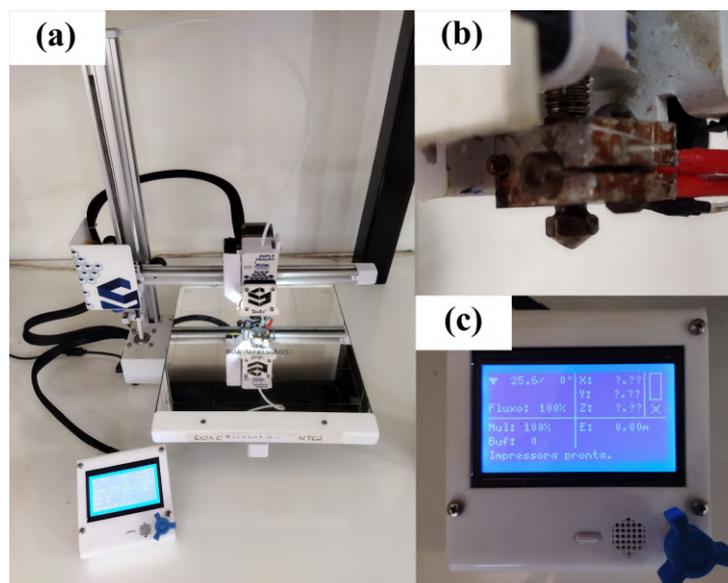
Tabela 5 – Parâmetros de impressão utilizados.

Parâmetro	Ajuste
Altura das camadas	0,1 <i>mm</i>
Preenchimento	100 %
Padrão de Preenchimento	Retilíneo
Velocidade (Perímetros)	10 <i>mm/s</i>
Velocidade (Preenchimento)	10 <i>mm/s</i>
Velocidade (1ª Camada)	10 <i>mm/s</i>

Fonte: Autoria Própria.

A impressão dos dispositivos sensores foi feita em uma impressora Stella 3 Lite, mostrada na Figura 21, no Laboratório de Nanoestruturação 3D (LabNano 3D) da UFPA, campus de Belém. Este equipamento da marca nacional Boa Impressão 3D é capaz de imprimir em temperaturas de até cerca de 260 °C e em velocidades de até 70 *mm/s*, apesar de parâmetros mais baixos serem utilizados para assegurar a qualidade das impressões.

Figura 21 – Impressora 3D Stella 3 Lite (a), com destaque para (b) o bloco aquecedor e (c) o seu painel de operação.



Fonte: Autoria Própria.

Por conta da ausência da uma mesa aquecida na impressora utilizada, o processo de impressão de peças em ABS é mais complicado e requer alguns ajustes extras, destacados

na Tabela 6. Isto ocorre por causa da diferença entre as propriedades do PLA e do ABS, discutidas na seção 2.3.2, as quais influenciam sobretudo na adesão, tanto entre a primeira camada das peças e a mesa de impressão, quanto entre as próprias camadas.

Tabela 6 – Ajustes específicos para ABS e PLA.

Parâmetro	ABS	PLA
Temperatura	250 °C	220 °C
Ventoinha	Desligada	Ligada

Fonte: Autoria Própria.

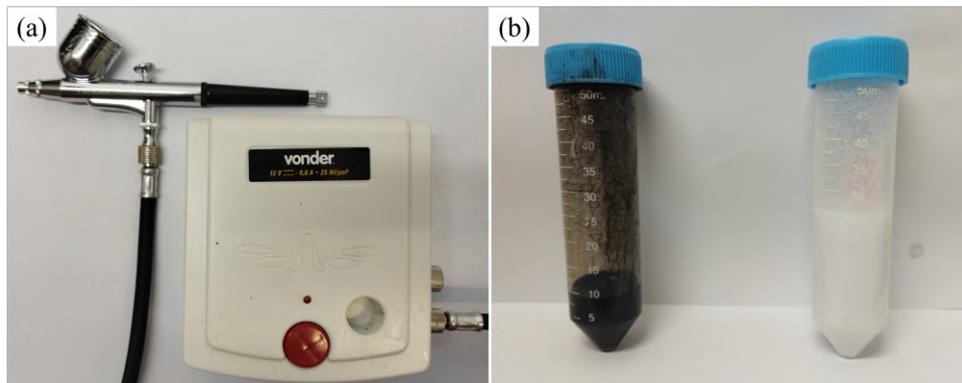
Estes ajustes da temperatura de impressão e o desligamento da ventoinha para o ABS são imprescindíveis para evitar os problemas de adesão, causados pelo resfriamento excessivo de uma camada antes da impressão da seguinte. Além disso, foram necessários ajustes em tempo real da altura da primeira camada para garantir a melhor qualidade nos elementos sensores, o que pode ser feito no painel da impressora, mostrado na Figura 21(c). Após a impressão de alguns conjuntos da estrutura do dispositivo, foram impressas 32 amostras para cada etapa de caracterização, como resumido na seção 3.3.4. Destas amostras, sete são de ABS puro, uma para a caracterização vibracional por espectroscopia Raman e seis para caracterização morfológica por MEV-FEG, dentre as quais três foram impressas com orientação longitudinal ao seu maior comprimento e três, com orientação transversal a ele. Para cada orientação, uma amostra foi apenas impressa, uma teve aplicação de acetona com 99% de pureza e uma, além da acetona, foi submetida à uma tensão de 500 V por, aproximadamente, 0,3 s. Estes tipos de amostras de controle correspondem a cada método de preparação das amostras nanoestruturadas, como apresentado nas seções ?? e 3.3. Por fim, a massa das amostras destinadas à caracterização elétrica foi medida em uma balança analítica BEL Engineering modelo M214Ai, para estimar o percentual em massa de NTCs após nanoestruturadas, como descrito na seção 3.2.

3.2 Produção dos Elementos Sensores de ABS/NTCPM-COOH

Para a produção dos elementos sensores a partir das 25 amostras impressas em ABS destinadas às caracterizações, foram utilizados NTCPM-COOH com 99,80% de pureza, obtidos do Centro de Ciências Biológicas e da Natureza (CCBN) da Universidade Federal do Acre (UFAC). A síntese foi feita por CVD à 750 °C, tratados em refluxo de HNO_3/H_2SO_4 na proporção 3 : 1 para a funcionalização superficial dos nanotubos com radicais de carboxila. Para a aplicação dos NTCs, foi preparada uma solução com acetona com 99,5% de pureza, uma vez que ela é capaz de solubilizar os nanotubos e dissolver o ABS, com o intuito de melhorar a interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica. A opção por uma solução possibilitou a aplicação de forma controlada dos NTCs com auxílio de um aerógrafo da marca Vonder, mostrado na Figura 22(a). Este é

um equipamento utilizado em pinturas por meio da pulverização de tintas líquidas, o que é feito por um jato de ar proveniente de seu compressor, com pressão de trabalho entre 100 e 300 *kPa* e capacidade de produção máxima de ar de 10 *L/min*. Com este equipamento, é possível pulverizar a solução evitando a imersão completa do ABS na solução, bem como a formação excessiva de gotículas, o que pode fragilizar o polímero e dificultar a dispersão dos NTCs sobre ele.

Figura 22 – Fotografias do (a) aerógrafo e de seu compressor, juntamente com (b) as soluções de NTCPM-COOH/Acetona-DMF à esquerda e de ABS/Acetona à direita.



Fonte: Autoria Própria.

Apesar da acetona conseguir solubilizar os NTCs, para garantir a sua suspensão a solução preparada teve adição de dimetilformamida com 99,9% de pureza, em proporção de 1 : 1 em volume. A solução à esquerda na Figura 22(b), foi preparada com 40 *ml* da solução de Acetona-DMF e 40 *mg* de NTCs, resultando em uma concentração de 1 *ml/mg*. Em seguida, esta solução foi posta em uma lavadora ultrassônica da marca Schuster, modelo L100, à 42 *kHz* por dez ciclos de 480 segundos para melhorar a dispersão dos NTCs, gerando uma solução homogênea e de baixa viscosidade. Como o aerógrafo utiliza uma agulha para controlar a saída de ar, uma solução mais viscosa poderia obstruí-lo e dificultar uma aplicação uniforme dos NTCs sobre as amostras. Por conta da pulverização de NTCs, para evitar contaminações, todo este processo foi realizado em uma capela química com o exaustor ligado.

A Figura 22(b) também mostra, à direita, uma solução de ABS dissolvido em acetona com concentração de 0,2 *g/ml* em uma lavadora ultrassônica da marca Ultronique, modelo Q21L, à 40 *kHz* por uma hora. A mudança no equipamento ocorreu pela mudança de laboratório para a execução do trabalho. Como resultado, foi obtida uma solução bastante viscosa e de evaporação rápida, a qual foi utilizada para aplicar uma camada final sobre as amostras, a fim de reduzir a exposição dos NTCs à fatores externos e propiciar maior durabilidade aos elementos sensores. Entretanto, essas propriedades impediram a utilização do aerógrafo por conta da rápida formação de películas de ABS, o que causa sua obstrução. Assim, esta solução foi aplicada sobre as amostras com uma pipeta, apenas em suas áreas centrais.

Durante a preparação das amostras, a resistência elétrica de cada uma foi moni-

torada, o que mostrou a necessidade de mais camadas de NTCs para a percolação do material nanoestruturado. Por esse motivo, foram realizados até cinco ciclos de pintura em uma das superfícies dos elementos sensores, seguidos de 10 minutos de secagem e de medições elétricas. A aplicação da solução de NTCPM-COOH/Acetona-DMF inicia com o posicionamento das amostras em um anteparo dentro da capela química com fita dupla face. Após isso, a vazão do aerógrafo é calibrada e ele é posicionado à cerca de 10 *cm* para duas pulverizações sobre a amostra. Após a secagem, foram aplicados 500 *V* por um instante de aproximadamente 0,3 *s* em parte das amostras destinadas às caracterizações morfológica e elétrica, com o objetivo de alinhar os canais de condução que se formam no material por conta dos nanotubos, os quais também podem se fixar melhor na matriz polimérica ao aquecerem por efeito Joule. Por fim, parte das amostras foi recoberta com uma camada extra de ABS, obtida da secagem dos elementos sensores por duas horas após a aplicação da solução de ABS e acetona com auxílio de uma pipeta.

Para analisar o processo, como detalhado na seção 3.3, dez das amostras enviadas para a caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) foram preparadas com um número crescente de camadas de NTCs, de um a cinco, com a tensão aplicada entre cada camada. Complementarmente, o resultado do processo pode ser analisado com duas amostras extras com cinco camadas e sem a aplicação de tensão. Neste caso, as amostras precisavam da superfície exposta e, logo, não foram recobertas pela camada extra de ABS. Para a caracterização elétrica, doze amostras foram produzidas com cinco camadas de NTCs, a extra de ABS e secagem. Como mencionado na seção 3.1.1, a massa m_f das amostras com cinco camadas de nanotubos foi medida e a equação

$$m\%NTC = \frac{m_f - m_i}{m_f} \times 100 \quad (3.1)$$

utilizada para calcular o percentual de massa de NTCs resultante do processo de pintura foi calculado a partir das massas m_i e m_f , medidas antes e depois da pintura, pela equação foi usada para obter o percentual de massa $m\%NTC$ de NTCPM-COOH resultante do processo de pintura em cada amostra, na qual a massa m_i se refere à massa inicial.

Para calcular o erro das equações que precisam de valores medidos, neste trabalho foi utilizada fórmula de propagação de erros¹

$$[\delta f(x_1, x_2, \dots, x_n)]^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)^2 (\delta x_1)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)^2 (\delta x_2)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right)^2 (\delta x_n)^2, \quad (3.2)$$

a qual relaciona o erro δf da função f das variáveis x_n com o erro δx_n de cada uma. Por exemplo, na eq. 3.1, $m\%NTC$ é função de m_i e m_f de modo que

$$(\delta m\%NTC)^2 = \left(\frac{\partial m\%NTC}{\partial m_i} \right)^2 (\delta m_i)^2 + \left(\frac{\partial m\%NTC}{\partial m_f} \right)^2 (\delta m_f)^2. \quad (3.3)$$

¹ Joint Committee for Guides in Metrology. **Evaluation of measurement data:** Guide to the expression of uncertainty in measurement. Disponível em: <https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf/cb0ef43f-baa5-11cf-3f85-4dcd86f77bd6>. Acesso em: 13 maio 2023.

Resolvendo as derivadas parciais, o erro do percentual de massa resulta em

$$\delta m\%NTC = \sqrt{\left(\frac{-100}{m_f}\right)^2 (\delta m_i)^2 + \left(\frac{100}{m_f} + \frac{m_f - m_i}{m_f^2}\right)^2 (\delta m_f)^2}. \quad (3.4)$$

Após isso, os terminais das amostras foram recobertos com tinta prata para reduzir a resistência elétrica de contato, assim como revestir a camada nanoestruturada e proteger o material. Por fim, a última amostra foi produzida com cinco camadas, sem camada de ABS e aplicação de tensão, destinada à caracterização vibracional por espectroscopia Raman.

3.3 Caracterização

Nesta seção são apresentados os equipamentos utilizados para a caracterização das 32 amostras produzidas, além dos NTCPM-COOH como recebidos. A morfologia superficial das amostras puras e nanoestruturadas foi investigada por MEV-FEG, como detalhado na subseção 3.3.1. A seção 3.3.2 trata do comportamento elétricas das amostras, feitas com um picoamperímetro, com destaque para medições de resistência com ciclos de pressão sobre os dispositivos. Após isso, a espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a homogeneidade do material produzido, assim como a interação entre os NTCs e o ABS, como descrito na seção 3.3.3.

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica superficial das amostras foi feita em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da empresa TESCAN Brasil, modelo MIRA 3 mostrado na Figura 23, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG).

Figura 23 – Fotografia do microscópio eletrônico de varredura TESCAN MIRA3.



Fonte: Autoria Própria.

Segundo as especificações do fabricante² este modelo atinge altas resoluções de até $1,2\text{ nm}$ para elétrons secundários (SE, do inglês *Secondary Electrons*) e até $2,0\text{ nm}$ para elétrons retroespalhados (BSE, do inglês *Backscattered Electrons*), com potenciais de aceleração de 200 V a 30 kV gerados por um canhão por emissão de campo (FEG, do inglês *Field Emission Gun*) do tipo Schottky de alto brilho. A câmara do equipamento atinge alto vácuo com pressão inferior à 10^{-4} Pa e apresenta suspensão pneumática para redução de vibrações. O porta-amostras do microscópio suporta até sete amostras e tem liberdade de rotação contínua de 360° e inclinação de até -80° a 90° , dependendo do modelo.

Por conta de seu tamanho, as 18 amostras preparadas precisaram ser fraturadas para ser fixadas em *stubs* de 12 mm de diâmetro, com fita adesiva de carbono. Para essa fratura, elas foram mergulhadas por um minuto em nitrogênio líquido, à $-195,6\text{ }^\circ\text{C}$, para realizar uma fratura criogênica e evitar deformações plásticas na amostra. Após fixas, tinta condutiva de prata foi utilizada para aterrar as amostras, colocando-as em contato direto com o *stub*. Este processo diminui o acúmulo de cargas nos pontos de incidência do feixe de elétrons do microscópio, o que dificulta o foco do equipamento com o passar do tempo.

Depois da câmara atingir o vácuo, os parâmetros das medições foram definidos para a obtenção das micrografias com o detector de SE do equipamento, com destaque para o potencial de aceleração de 5 kV , por conta do material. Como os polímeros são mais sensíveis à temperatura e maus condutores elétricos, para evitar sua queima e o acúmulo de cargas estáticas foi necessário utilizar esse potencial mais baixo. Entretanto, isso prejudica a qualidade e a resolução das micrografias, pois elétrons menos energéticos penetram menos no material e apresentam maiores comprimentos de onda.

Para contornar estes problemas, a distância de trabalho (WD, do inglês *Work Distance*) foi ajustada entre $7,78$ e $15,02\text{ mm}$, a depender da amostra, para a obtenção de melhor foco. Em função disso, as micrografias foram padronizadas em termos do campo de visão (do inglês, *View Field*) em quatro níveis de ampliação, com 1 mm , $150\text{ }\mu\text{m}$ e $5\text{ }\mu\text{m}$ de campo de visão. Por conta dessa escolha, as ampliações apresentaram pequenas variações, mas permaneceram respectivamente próximas à $277\times$, $7,91\text{ k}\times$ e $55,4\text{ k}\times$. Por último, a mudança no WD impacta diretamente na profundidade de campo das imagens (do inglês, *Depth of Field*), porém a superfície das amostras não apresenta grandes desníveis a ponto deste parâmetro precisar de controle fino.

3.3.2 Medições Elétricas

A caracterização elétrica das amostras produzidas foi feita por um picoamperímetro da empresa Keithley Instruments, modelo 6487, mostrado na Figura 24, presente no Laboratório de Nanoestruturação 3D (LabNano 3D) da UFPA, no campus de Belém. Este equipamento aplica tensões de até 500 V e permite a medição de correntes da ordem 2 nA ,

² TESCAN. **MIRA 3**. Disponível em: <<https://www.atomikatechnik.com/uploads/products/mira-378.pdf>>. Acesso em: 13 maio 2023.

com cinco dígitos de precisão, o que é fundamental para a medição em materiais isolantes como os polímeros utilizados neste trabalho.

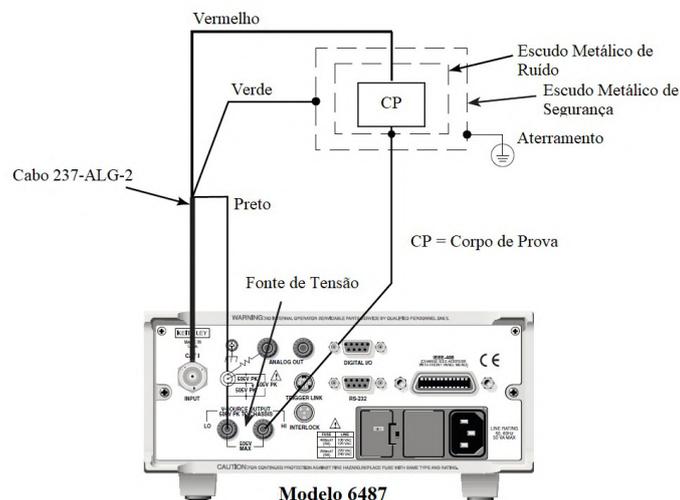
Figura 24 – Fotografia do picoamperímetro Keithley 6487.



Fonte: Autoria Própria.

O equipamento utiliza um cabo de baixo ruído triaxial 237-ALG-2³, com condutor central vermelho, intermediário preto e externo verde, com isolamento de $10^{15} \Omega$, resistência de contato inferior à $0,5 \Omega$ e tensão de trabalho de até 600 V . Além deste cabo, são utilizados mais dois cabos comuns em sua fonte de tensão, um vermelho para o terminal positivo e um preto, para o negativo. A conexão de um corpo de prova (CP), segue o método de duas pontas mostrado na Figura 25.

Figura 25 – Conexão dos dispositivos ao picoamperímetro pelo método de duas pontas.



Fonte: Adaptado do manual do equipamento⁴.

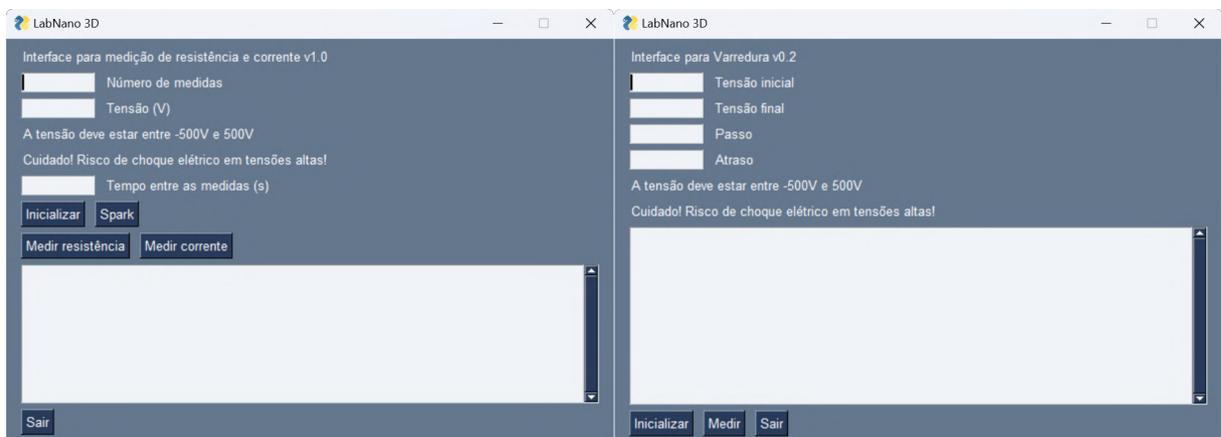
A conexão básica precisa dos dois cabos pretos conectados, o cabo verde em um escudo de ruído metálico, caso possível, e os cabos vermelhos conectados às amostras a serem medidas.

³ KEITHLEY. **Model 237-ALG-2 Triaxial Cable**. Disponível em: <[https://download.tek.com/manual/PA-298\(D-June2013\)\(237-ALG-2\).pdf](https://download.tek.com/manual/PA-298(D-June2013)(237-ALG-2).pdf)>. Acesso em: 13 maio 2023.

⁴ KEITHLEY. **Model 6487 Picoammeter/Voltage Source User's Manual**. Disponível em: <[https://download.tek.com/manual/6487-900-01\(C-Mar2011\)\(User\).pdf](https://download.tek.com/manual/6487-900-01(C-Mar2011)(User).pdf)>. Acesso em: 13 maio 2023.

A operação do equipamento pode ser feita por meio de seu visor e dos botões frontais, porém um grande número de medições exige a aquisição de dados via computador. A conexão ao picoamperímetro pode ser feita com um cabo do tipo RS-232, o que permite o envio de códigos do tipo *Standard Commands for Programmable Instruments* (SCPI). Para isso, a linguagem Python de programação foi utilizada para desenvolver uma interface de medição, mostrada na Figura 26, para o controle remoto do aparelho por um computador com sistema operacional Ubuntu 20.04 LTS. Com isso, grandes quantidades de medições puderam ser realizadas e os valores obtidos puderam ser copiados diretamente da interface.

Figura 26 – Interfaces desenvolvidas em linguagem Python para a operação do picoamperímetro, à esquerda medição de resistência e corrente elétricas e à direita medidas de varredura com tensão variável.



Fonte: Autoria Própria

Além de medidas de resistência e corrente elétricas, o picoamperímetro também faz as chamadas varreduras de tensão, na qual ele varia a tensão de um valor inicial a um final com passos fixos. Dez medidas de resistência elétrica foram realizadas, com 10 V e sem atraso entre as medidas, após cada ciclo de pintura e secagem para monitorar o comportamento elétrico de cada amostra de ABS/NTCPM-COOH, à medida que a solução de NTCPM-COOH/Acetona-DMF foi aplicada com o aerógrafo. Além disso, a resistência das amostras para caracterização elétrica foi medida, também, depois de uma semana da aplicação da quinta camada de NTCs, após a secagem da camada final de ABS e depois da secagem da tinta prata, processos descritos na seção 3.2. Complementarmente, medidas de varredura feitas de -10 a 10 V em passos de $0,2$ V sem atraso foram utilizadas para a obtenção das curvas características de corrente-tensão também nestas três últimas condições. Vale destacar que 0 s de atraso implica em medições no intervalo mínimo suportado pelo picoamperímetro, o qual foi calculado em cerca de $0,338 \pm 0,003$ s, a depender da tensão utilizada.

Após essa etapa, a resistência elétrica foi medida durante ciclos de pressão sobre as amostras. Para fazer isso, as amostras foram posicionadas sobre a mesa da impressora 3D Stella 3 Lite, conta da precisão de seu motor de passo na direção vertical e da possibilidade de operação a partir de um arquivo .gcode, para controlar a pressão aplicada

pelo movimento do *hotend* à temperatura ambiente. Para calcular a pressão exercida, um .gcode foi produzido com movimentos consecutivos de 0,1 mm até 1 mm e, em seguida, uma balança de precisão BEL Engineering modelo S2202 foi utilizada para medir a massa após cada etapa. Como a pressão P é dada por

$$P = \frac{F}{A}, \quad (3.5)$$

onde F é a força aplicada sobre uma determinada área A , considerando a massa m medida e a aceleração da gravidade $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ resta apenas a área sobre a qual o peso do *hotend* é aplicado. Uma vez que o raio do botão modelado para servir de atuador sobre os elementos sensores é $r = 2,9 \text{ mm}$, a área de contato é

$$A = \pi r^2 = 26,42 \text{ mm}^2. \quad (3.6)$$

Desta forma, considerando a massa em gramas e substituindo o resultado da eq. 3.6 na eq. 3.5,

$$P = \frac{9,8m \times 10^{-3}}{26,42 \times 10^6} \text{ kg/m}^2 = 0,371m \times 10^3 \text{ kg/m}^2 = 0,371m \text{ kPa}, \quad (3.7)$$

o que equivale a pressões da ordem de kPa . Como a pressão depende apenas da massa medida, o erro δP se relaciona com o erro de medição δm da massa por

$$\delta P = 0,371 \delta m \text{ kPa}. \quad (3.8)$$

Para os ciclos com pressão variável, foi preparado um .gcode para cinco ciclos com 20 segundos de carga e 20 de descarga, movendo o *hotend* progressivamente mais 0,2 mm a cada ciclo até 1 mm. Já para os ciclos com pressão constante, o .gcode foi feito para executar estes mesmos ciclos 25 vezes, porém com movimentos constantes de 1 mm. Este limite foi utilizado pois o dispositivo foi projetado para limitar a deformação dos elementos sensores a alturas de até 0,8 mm. A partir destas análises, é possível determinar a sensibilidade S do elemento sensor, por meio da equação

$$S = \frac{R - R_0}{R_0} 100, \quad (3.9)$$

na qual, R e R_0 são as resistências elétricas com e sem pressão aplicada sobre o sensor. Além disso, também é possível determinar o seu tempo de resposta e seu tempo de recuperação, possibilitando analisar o comportamento do sensor quando submetido à estresse frequente.

3.3.3 Espectroscopia Raman

Para a análise vibracional das amostras, foi utilizado um espectrômetro Raman de alta resolução da marca Horiba Scientific, modelo LabRAM HR Evolution, como mostrado na Figura 27, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (LEVAP) da UFPA, campus de Belém.

Figura 27 – Espectrômetro Raman Horiba Scientific LabRAM HR Evolution



Fonte: Autoria Própria.

Inicialmente o equipamento foi calibrado com uma amostra de silício puro para o laser vermelho, de comprimento de onda 633 nm e com potência de $9,46\text{ mW}$. Após isso, o filtro de potência foi ajustado para 5% da intensidade do laser, para evitar o aquecimento excessivo e possíveis danos às amostras. Neste caso, além da matriz polimérica, os próprios nanotubos podem contribuir localmente para uma elevada condutividade térmica no material, de modo que a temperatura pode afetar o sinal Raman obtido das amostras. Após essas configurações, feitos no *software* LabSpec 6 da própria Horiba Scientific, o equipamento realizou as medidas com número de acumulação de 2 e tempo de acumulação de 120 segundos, no intervalo de 900 a 3200 cm^{-1} .

Feito isso, os dados foram tratados no *software* Peakfit, no qual foi possível corrigir a linha de base dos espectros Raman obtidos e ajustar os dados pela deconvolução do espectro em subbandas lorentzianas. A partir dos dados obtidos é possível determinar a posição de cada modo vibracional, como descritos na seção 2.4, além das intensidades e larguras à meia altura, para amostras de NTCPM-COOH como recebidos, de ABS puro e de ABS/NTCPM-COOH. A análise dessas informações é fundamental para avaliar a interação entre matriz e reforço, além dos efeitos do processo de produção das amostras sobre o comportamento vibracional dos materiais obtidos, a partir comparação dos espectros do material nanoestruturado e dos individuais.

3.3.4 Distribuição e Nomenclatura das Amostras

Esta seção sumariza a distribuição e a nomenclatura das 32 amostras produzidas para cada etapa do trabalho, apresentadas na tabela 7. Como observado, a nomenclatura das amostras tem um sufixo (MEV, CE ou ER) que indica a qual tipo de caracterização ela se destina. As amostras para MEV e para espectroscopia Raman apresentam o material em suas nomenclaturas, com ABS indicando amostras do polímero puro e NTC indicando amostras com camadas de NTCPM-COOH. O material não é destacado nas amostras

destinadas à caracterização elétrica pois todas as amostras começam com ABS puro e são recobertas por nanotubos por etapas. Quanto à orientação de impressão, os termos Lo e Tr se referem à amostras impressas com as linhas de impressão longitudinais e transversais ao seu maior comprimento, respectivamente. Por fim, as especificidades das amostras são indicadas pelas letras A e V, quando recebem uma camada de acetona e quando recebem 500 V por um instante após cada camada aplicada. No caso das amostras para MEV, cada tipo de amostra de ABS recebeu apenas acetona, identificadas como LoA e TrA, e recebeu acetona e 500 V, LoAV e TrAV, respectivamente. Nas demais amostras, aquelas que não foram submetidas à tensão durante sua preparação são identificadas apenas como Lo e Tr, e as que foram, como como LoV e TrV. No caso da espectroscopia Raman, a orientação das camadas e a aplicação de tensão não se mostraram determinantes, então as amostras utilizadas foram identificadas apenas por seu material.

Tabela 7 – Distribuição das 32 amostras de elemento sensores impressas.

Destino	Material	Orientação de Impressão	Especificidade	Nomenclatura	Num.
Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo	ABS	Longitudinal	-	MEV-ABS-Lo	1
			Acetona	MEV-ABS-LoA	1
			Acet. + 500 V	MEV-ABS-LoAV	1
		Transversal	-	MEV-ABS-Tr	1
			Acetona	MEV-ABS-TrA	1
			Acet. + 500 V	MEV-ABS-TrAV	1
	ABS/NTC	Longitudinal	-	MEV-NTC-Lo	1
			500 V	MEV-NTC-LoV	5
		Transversal	-	MEV-NTC-Tr	1
			500 V	MEV-NTC-TrV	5
Caracterização Elétrica	ABS/NTC	Longitudinal	Não	CE-Lo	3
			Sim	CE-LoV	3
		Transversal	Não	CE-Tr	3
			Sim	CE-TrV	3
Espectroscopia Raman	ABS	-	-	ER-ABS	1
	ABS/NTC	-	-	ER-NTC	1

Fonte: Autoria Própria.

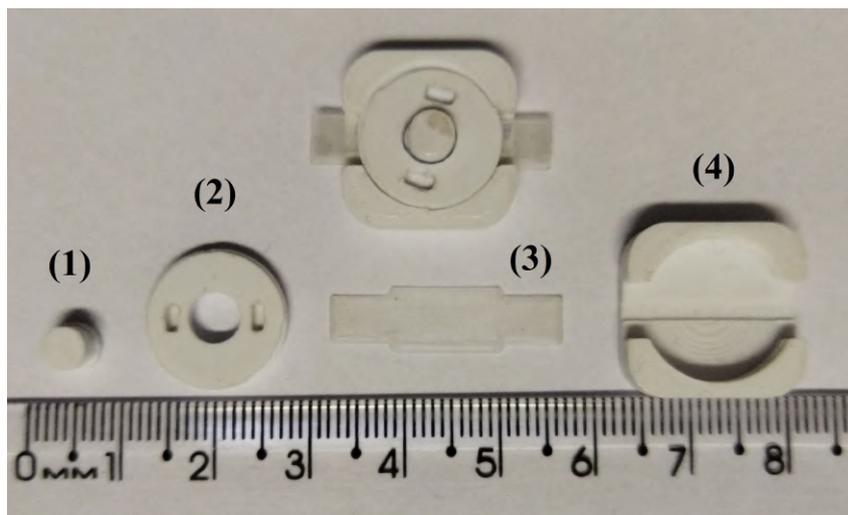
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados neste capítulo, da produção dos elementos sensores de ABS/NTC-COOH às suas caracterizações. A seção 4.1 inicia mostrando os resultados obtidos da impressão 3D das peças do dispositivo e da aplicação da solução de NTCPM-COOH/Acetona-DMF sobre seus elementos sensores. Em seguida, são apresentadas as micrografias obtidas por MEV-FEG da superfície das amostras, na seção 4.2. A seção 4.3 apresenta os resultados da caracterização elétrica dos elementos sensores, destacando as características obtidas e necessárias a um sensor, a saber: resistência elétrica baixa; sensibilidade à pressão e reprodutibilidade. Por fim, os dados obtidos e tratados da espectroscopia Raman são apresentados na seção 4.4, para os NTCPM-COOH como recebidos, para o ABS puro e para as amostras de ABS/NTCPM-COOH. As discussões apresentadas neste capítulo correlacionam os resultados obtidos em cada etapa da caracterização do material, a fim de identificar o melhor processo para a produção de sensores piezorresistivos baseados em nanotubos de carbono e impressos em ABS por MA.

4.1 Impressão do Dispositivo e Revestimento do Elemento Sensor

O modelo tridimensional apresentado para o dispositivo sensor foi impresso seguindo os parâmetros discutidos na seção 3.1. A fotografia mostrada na Figura 28 destaca (1) o botão atuador, (2) a tampa enroscável, (3) o elemento sensor e (4) a base do dispositivo. Além das amostras apresentadas na seção 3.3.4, foram produzidas mais algumas de PLA e ABS para testes preliminares durante a caracterização elétrica.

Figura 28 – Fotografia de dois conjuntos de partes do dispositivo sensor impresso em PLA e de dois elementos sensores impressos em ABS.



Fonte: Autoria Própria.

Com os parâmetros utilizados todas as partes do dispositivo puderam ser produzidas, evitando o descolamento das peças da mesa de impressão e problemas estruturais como a delaminação de camadas, sobretudo nos elementos sensores. O tempo de impressão de

todas as partes foi de cerca de 60 minutos, enquanto a impressão do elemento sensor levou cerca de 5 minutos. De acordo com o *software* fatiador, a impressão do dispositivo requer cerca de 60 *cm* de PLA e 3 *cm* de ABS, o que indica que os elementos sensores devem apresentar cerca de 0,07 *g*. Isto está de acordo com o obtido, como mostrado na Tabela 8, a qual mostra também a massa dos elementos sensores após recobertos por cinco camadas da solução de NTCPM-COOH/Acetona-DMF.

Tabela 8 – Massa das amostras antes e depois da aplicação da solução de NTCPM-COOH/Acetona-DMF e percentual em massa de nanotubos resultante. O resultado destacado com * indica que houve redução na massa final do elemento sensor.

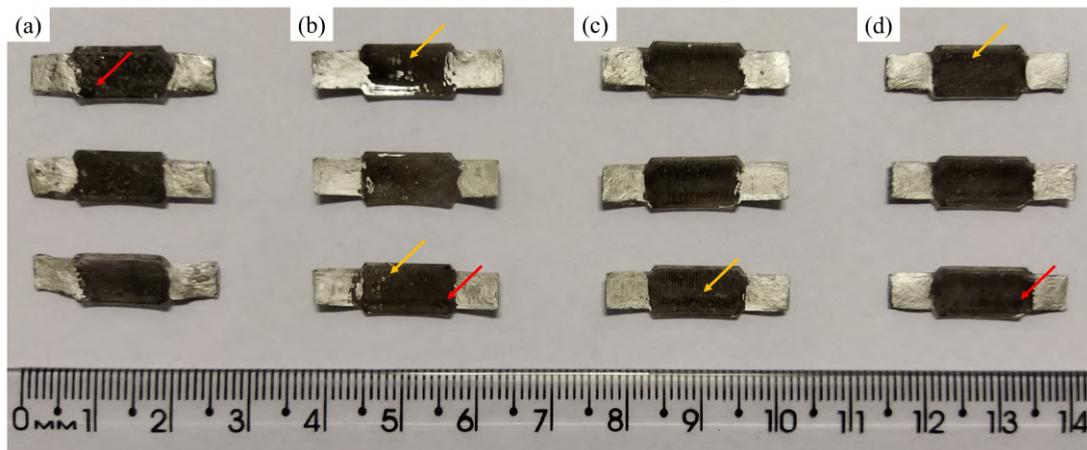
Amostra	Massa (<i>mg</i>)		m%NTC
	ABS	ABS/NTC-COOH	
CE-Lo-1	62,95 ± 0,12	63,19 ± 0,12	0,39 ± 0,26
CE-Lo-2	62,6 ± 0,13	62,64 ± 0,12	0,06 ± 0,28
CE-Lo-3	62,03 ± 0,16	62,04 ± 0,13	0,01 ± 0,33
CE-LoV-1	60,45 ± 0,12	60,52 ± 0,1	0,11 ± 0,26
CE-LoV-2	61,81 ± 0,17	62,11 ± 0,13	0,48 ± 0,34
CE-LoV-3	62,02 ± 0,15	61,98 ± 0,12	*0,06 ± 0,31
CE-Tr-1	63,01 ± 0,13	63,21 ± 0,11	0,32 ± 0,28
CE-Tr-2	63,68 ± 0,18	64,04 ± 0,09	0,55 ± 0,32
CE-Tr-3	63,27 ± 0,15	63,30 ± 0,11	0,04 ± 0,30
CE-TrV-1	62,87 ± 0,16	63,06 ± 0,12	0,30 ± 0,31
CE-TrV-2	62,88 ± 0,14	63,10 ± 0,11	0,35 ± 0,29
CE-TrV-3	63 ± 0,14	63,07 ± 0,1	0,12 ± 0,27

Fonte: Autoria Própria.

Pelos dados obtidos, o aumento percentual médio das massas dos elementos sensores foi de $0,22 \pm 0,30$ %, o que corresponde à $0,17 \pm 0,19$ *mg* de nanotubos de carbono. Vale destacar a balança utilizada tem resolução de 0,1 *mg*, de modo que pequenas massas como as analisadas estão sujeitas à erros maiores de medição pela proximidade com a resolução do equipamento. Isto pode justificar a redução na massa destacada para a amostra CE-LoV-3 após a adição de NTCS, assim erro elevado no aumento percentual de massa, uma vez que as possíveis mudanças condições de medida entre uma análise e outra podem afetar estes resultados.

Os elementos sensores destinados à caracterização elétrica, após a aplicação da solução de NTCPM-COOH/Acetona-DMF, da camada extra de ABS e da tinta prata aos seus terminais, são mostrados na Figura 29.

Figura 29 – Fotografia dos grupos de três amostras dos tipos (a) CE-Lo, (b) CE-LoV, (c) CE-Tr e (d) CE-TrV. As setas em vermelho indicam regiões de acúmulo de nanotubos, enquanto as em amarelo indicam a formação de bolhas de ar no revestimento de ABS.



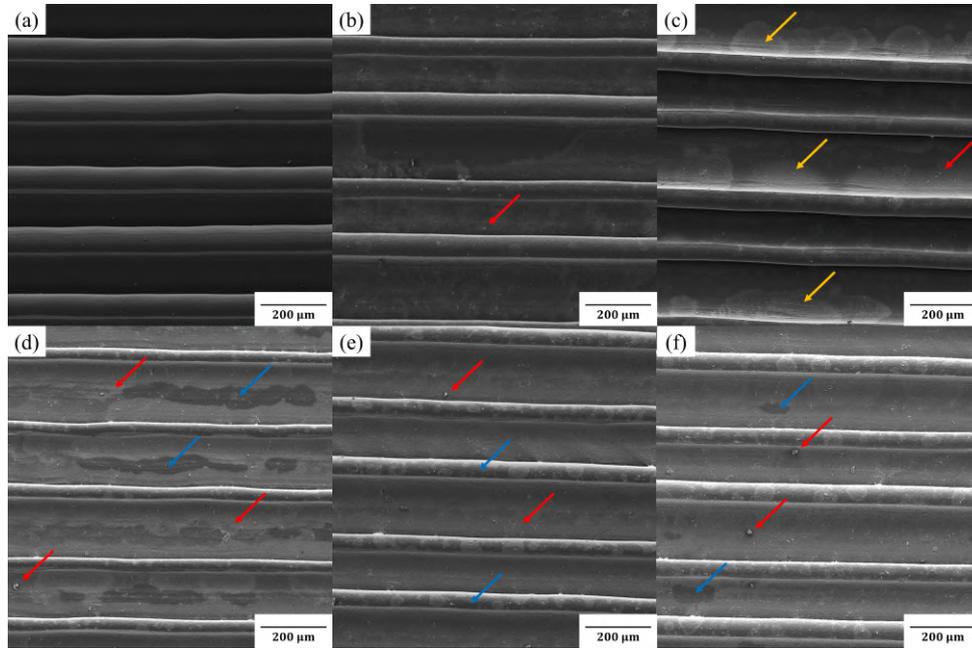
Fonte: Autoria Própria.

É possível observar alguns pontos mais escuros nas amostras, os quais contêm mais NTCs devido ao acúmulo da solução e a formação de gotículas durante a pintura. Este problema ocorreu por conta do fluxo de saída do aerógrafo, que não é completamente uniforme, assim como variações na distância de pintura. Além disso, bolhas de ar foram formadas na camada extra de ABS, provavelmente pela solução tender a formar uma película de polímero sobre a parte líquida antes da evaporação total da acetona. Por conta disso, houve diferenças visíveis entre as amostras produzidas, além das diferenças de aumento massa mostradas na Tabela 8, o que será discutido com mais detalhes nas seções 4.3 e 4.2. Também houve um problema relacionado à tinta prata, a qual causou algumas deformações e fragilidade nos terminais das amostras, porém isto não afetou diretamente o desempenho mecânico das amostras durante a caracterização elétrica.

4.2 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica da superfície das amostras levou a dois resultados principais: o aumento progressivo de regiões nanoestruturadas com o aumento do número de camadas e o diferenças na aglomeração dos NTCs em amostras com e sem aplicação de tensão durante sua preparação. A Figura 30 apresenta micrografias de baixa ampliação das amostras impressas longitudinalmente, desde o ABS puro até a quinta camada de NTCPM-COOH.

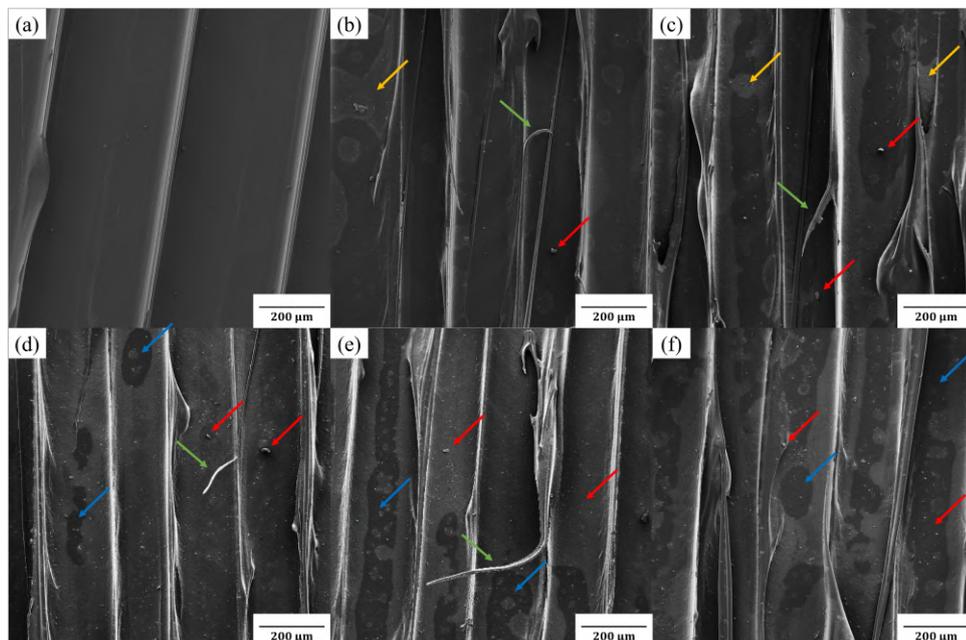
Figura 30 – Micrografias superficiais com *view field* de 1 mm das amostras (a) ABS-Lo, (b) NTC-LoV-1, (c) NTC-LoV-2, (d) NTC-LoV-3, (e) NTC-LoV-4 e (f) NTC-LoV-5. As setas em amarelo indicam o início da formação de regiões nanoestruturadas, em azul indicam regiões com poucos NTCs e em vermelho estão indicadas regiões com a formação de estruturas granulares originadas da aglomeração de NTCs.



Fonte: Autoria Própria.

Similarmente, a Figura 31 apresenta micrografias de baixa ampliação das amostras impressas transversalmente, desde o ABS puro até a quinta camada de NTCPM-COOH.

Figura 31 – Micrografias superficiais com *view field* de 1 mm das amostras (a) ABS-Tr, (b) NTC-TrV-1, (c) NTC-TrV-2, (d) NTC-TrV-3, (e) NTC-TrV-4 e (f) NTC-TrV-5. As setas em amarelo indicam o início da formação de regiões nanoestruturadas, em azul indicam regiões com poucos NTCs e em vermelho estão indicadas regiões com a formação de estruturas granulares originadas da aglomeração de NTCs.



Fonte: Autoria Própria.

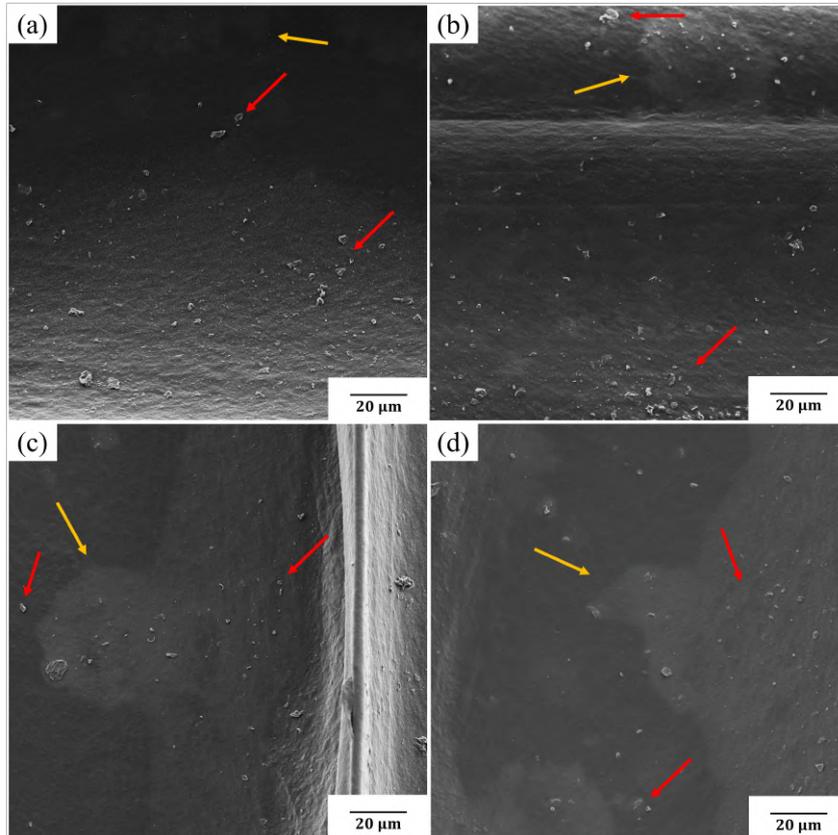
A primeira característica a se destacar são as linhas de impressão formadas nas amostras. Enquanto nas amostras impressas longitudinalmente elas apresentam um aspecto mais uniforme, nas outras existem diversas imperfeições (destacadas pelas setas verdes), o que pode ser explicado pelo caminho do bico extrusor, mais longo no primeiro caso. Como ambas as classes de amostras foram impressas com os mesmos parâmetros, a aceleração do bico extrusor foi maior nas amostras do tipo Tr, o que causa maiores trepidações durante a impressão. Além disso, a temperatura local durante a esse processo é maior, uma vez que o bico se afasta de uma determinada área e retorna à ela mais rapidamente por conta dos caminhos mais curtos. Isso causa maior fusão das camadas, o que ajuda na sua adesão, porém causa irregularidades em sua estrutura, como observado. A formação de fios de polímero destacados pelas setas verdes também pode ser devida à adesão do material ao bico quente cujo movimento pode estender o material, sobretudo quando uma camada não resfria adequadamente antes do retorno do bico extrusor.

Quanto à morfologia, a superfície das amostras de ABS puro apresentaram coloração mais uniforme, uma vez que não possui áreas com interação muito distinta com o feixe eletrônico do equipamento. Por outro lado, como indicado pelas setas amarelas, essas regiões começam a se formar sobretudo a partir da segunda camada de NTCPM-COOH. Principalmente nestes locais, se formam estruturas granulares que se destacam nas micrografias mesmo nestas ampliações de $277\times$, as quais surgem da aglomeração dos nanotubos como será discutido ainda nesta seção.

As figuras também mostram que mesmo nas últimas camadas ainda existem regiões com menos nanotubos (destacadas pelas setas azuis), o que é resultado da irregularidade do processo manual de revestimento do ABS com a solução de NTCPM-COOH/Acetona-DFM. A seção 4.3 irá apresentar os resultados das medições elétricas entre cada camada, para analisar o efeito da irregularidade no recobrimento sobre a resistência elétrica das amostras. Vale destacar que, à medida que as falhas em uma camada vão sendo revestidas nas seguintes, ainda há a interação com o substrato, o que deixa de ocorrer gradualmente quando nanotubos começam a ser depositados sobre outros nanotubos. Como a interação entre eles é mais fraca do que com a matriz, a camada extra de ABS foi utilizada nas amostras para a caracterização elétrica para evitar perdas de NTCs e danos à superfície dos elementos sensores.

A Figura 32 apresenta micrografias com maior ampliação, dando destaque à interface entre regiões com concentrações distintas de NTCPM-COOH.

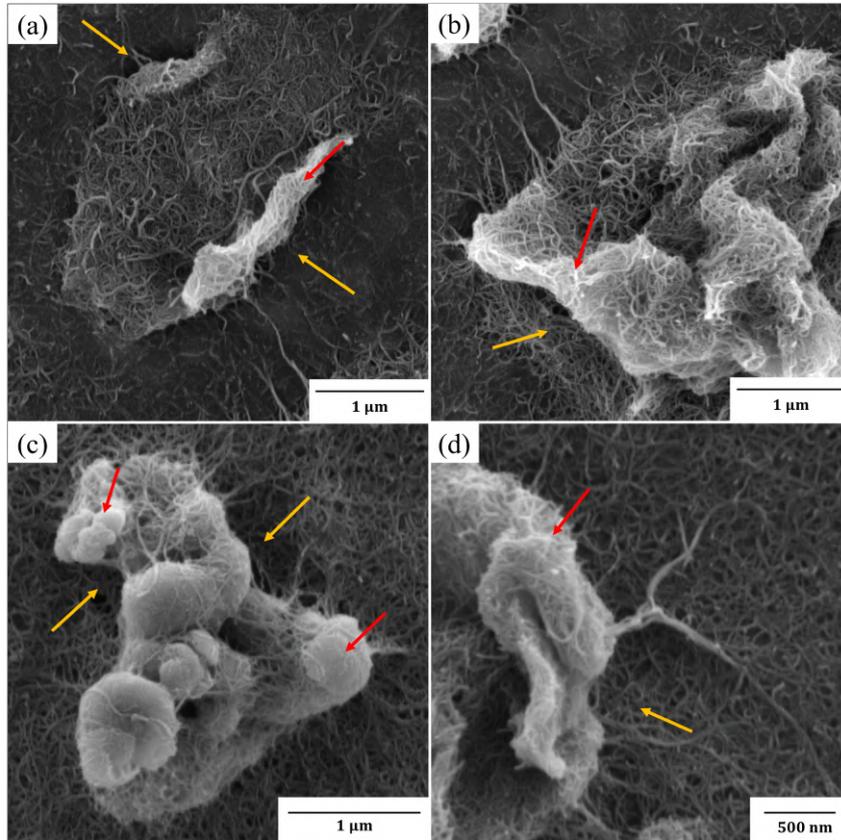
Figura 32 – Micrografias superficiais com *view field* de $150\ \mu\text{m}$ das amostras (a) NTC-LoV-2, (b) NTC-LoV-5, (c) NTC-TrV-2 e (d) NTC-TrV-5. As setas em amarelo indicam a interface entre regiões com poucos e muito nanotubos de carbono e as em vermelho indicam as estruturas granulares formadas da aglomeração de NTCs.



Fonte: Autoria Própria.

Como pode ser observado, a formação de aglomerados de nanotubos de carbono (destacados pelas setas vermelhas) ocorre majoritariamente nas regiões mais claras, cuja interface com as regiões com menos NTCs é destacada pelas setas amarelas. A presença dessas estruturas nas regiões escuras pode indicar alguns fenômenos, a presença de NTCs em quantidade suficiente para aglomerar, o arrasto a partir de áreas com NTCs e a presença de aglomerados na solução de NTCPM-COOH/Acetona-DMF. Para investigar isso mais a fundo, a Figura 33 apresenta micrografias com altas ampliações de alguns dos aglomerados de NTCs observados.

Figura 33 – Micrografias superficiais da amostra NTC-LoV-5, destacando a formação de aglomerados de NTCs (setas em vermelho). Em (a) e (b) o *view field* foi de $3,92 \mu\text{m}$, em (c) de $3,21 \mu\text{m}$ e em (d) de $2,98 \mu\text{m}$. As setas em amarelo destacam as regiões de descolamento de camadas de NTCs que se enrolam e aglomeram.

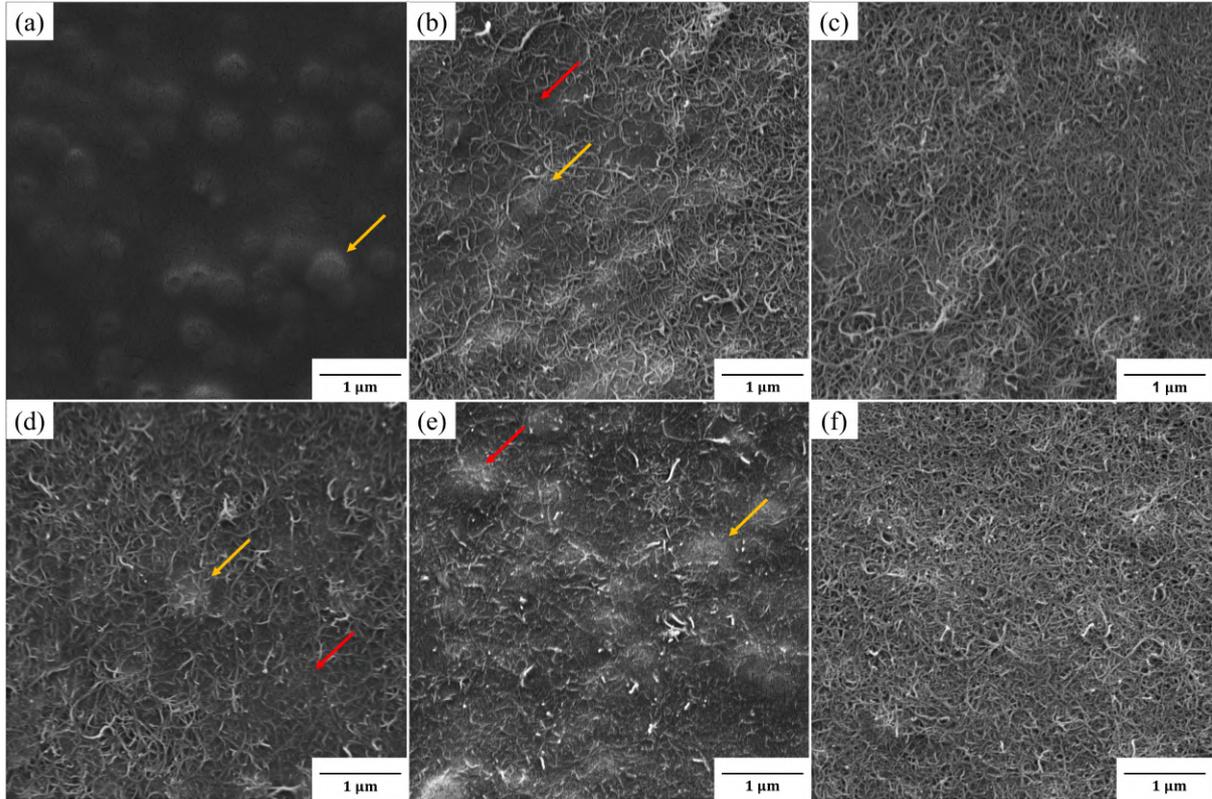


Fonte: Autoria Própria.

Estas micrografias três ampliações entre $70,6$ e $90,7 k\times$ e mostram algumas das estruturas de nanotubos de carbono aglomerados, as quais se destacam mesmo em ampliações baixas, como observado nas Figuras 30 e 31. As setas em vermelho indicam que as estruturas são formadas por camadas NTCs, provavelmente descoladas e enroladas das regiões indicadas pelas setas amarelas, em algumas das quais é possível observar o substrato de ABS. A formação destas estruturas pode ser prejudicial à condutividade elétrica, por remover possíveis canais de condução do material.

Por último, a Figura 34 apresenta a morfologia da superfície dos elementos sensores em micrografias de alta ampliação.

Figura 34 – Micrografias com *view field* de $5\ \mu\text{m}$ mostrando a morfologia superficial (a) da amostra MEV-ABS-Lo, (b) uma região com poucos NTCs da amostra MEV-NTC-Lo, (c) uma com muitos da amostra NTC-Tr, (d) com poucos da NTC-LoV-5, (e) com poucos da NTC-TrV-1 e com muitos da TrV-3. As setas em amarelo indicam estruturas circulares protuberantes presentes na morfologia do ABS puro e as vermelhas apontam regiões com poucos NTCs sobre o polímero.



Fonte: Autoria Própria.

As micrografias mostram que a morfologia do ABS não tem alterações drásticas após aplicação da solução de NTC-CPM-COOH/Acetona-DMF, como observado nas amostras com poucos nanotubos. A preparação das amostras em (b) e (c) não teve aplicação de $500\ \text{V}$ entre camadas, o que não gerou grandes diferenças com relação às amostras em (d), (e) e (f) nas áreas observadas. Como indicado pelas setas em vermelho, nas regiões com poucos nanotubos é possível observar a interação direta entre eles e a matriz polimérica, a qual pode ser por forças de van der Waals ou por ligações covalentes entre os materiais, o que será analisado na seção 4.4 por espectroscopia Raman.

As micrografias (c) e (f) mostram que também não existem grandes diferenças entre regiões com muitos nanotubos, com ou sem tensão entre as camadas de pintura. Em ambos os casos a superfície do material é composta por um arranjo randômico dos NTCs, o que permite a formação de canais de condução à medida que se formam regiões nanoestruturadas ao longo de todo o elemento sensor, como observado nas Figuras 30 e 31. Para a continuidade destas análises, a seção 4.3 apresenta a caracterização elétrica das amostras produzidas, incluindo as medidas de resistência das amostras investigadas por MEV-FEG.

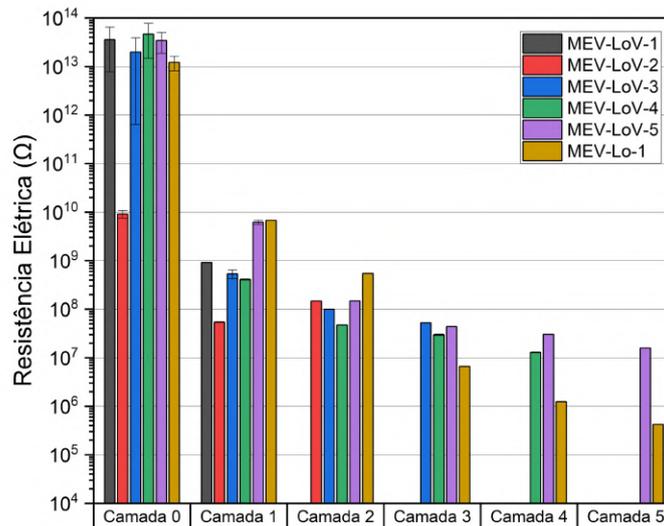
4.3 Caracterização Elétrica dos Elementos Sensores

Esta seção apresenta os resultados da caracterização elétrica realizada nas amostras produzidas e discriminadas na Tabela 7. A subseção 4.3.1 inicia discutindo o efeito da aplicação sucessiva de camadas da solução de NTCPM-COOH/Acetona-DMF na resistência elétrica dos elementos sensores, o que foi monitorado em todas as amostras destinadas à caracterização elétrica e nas amostras do tipo NTC, destinadas à caracterização morfológica por MEV-FEG. Após isso, a subseção 4.3.2 mostra queda de resistência elétrica das amostras do tipo CE a cada camada, assim como o comportamento após uma semana, a camada extra de ABS e a aplicação de tinta prata nos terminais. Por fim, a subseção 4.3.3 discute o efeito de ciclos de carga com pressão variada, a fim de determinar a faixa de operação e a sensibilidade dos dispositivos, e a subseção 4.3.4 apresenta os efeitos de ciclos de carga com mesma pressão, para analisar a estabilidade da operação dos sensores.

4.3.1 Resistência elétrica das amostras destinadas à caracterização morfológica

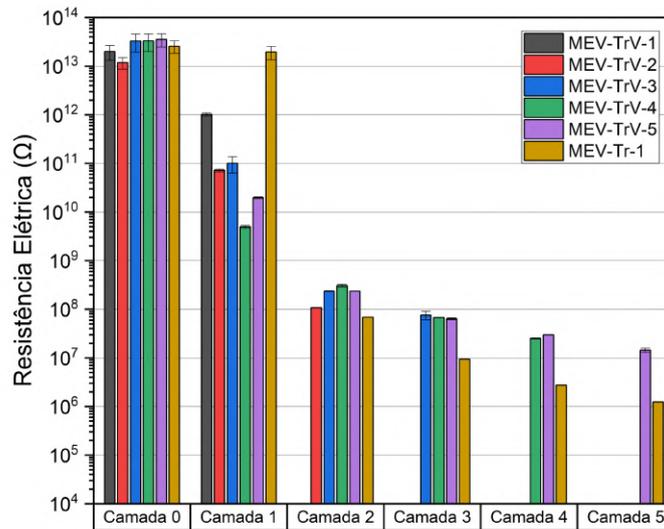
A resistência elétrica dos elementos sensores enviados para a caracterização morfológica por MEV-FEG foi monitorada e é apresentada nas Tabelas 9 e 10 do apêndice A.2.1. A Figura 35 sintetiza esses dados para as amostras impressas longitudinalmente. A Figura 36 apresenta este resultado para as amostras impressas transversalmente.

Figura 35 – Resistência elétrica das amostras impressas longitudinalmente destinadas à caracterização morfológica por MEV-FEG.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 36 – Resistência elétrica das amostras impressas transversalmente destinadas à caracterização morfológica por MEV-FEG.



Fonte: Autoria Própria.

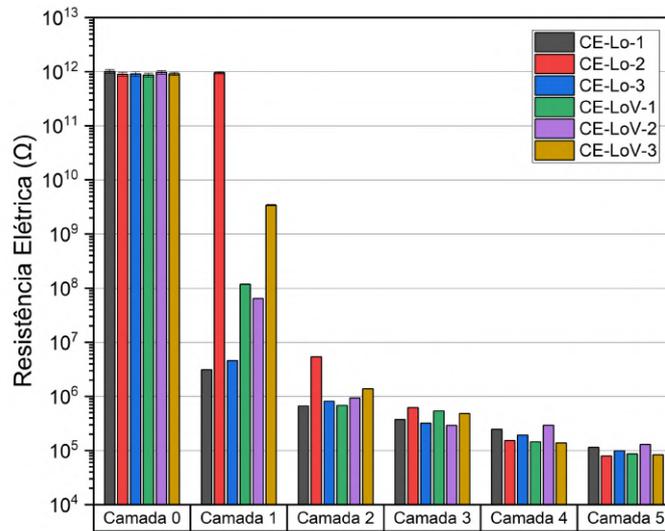
Estas duas figuras mostram a percolação do material, uma vez que a resistência elétrica diminui várias ordens de grandeza, com valores de tera ohms até kilo ohms em escala logarítmica. A Figura 35 mostra que o processo de pintura nas amostras impressas longitudinalmente reduz mais rapidamente a resistência elétrica, já na primeira camada se comparado ao processo nas impressas transversalmente, como observado na Figura 36. Como destaque, a amostra LoV-2 apresentou resistência abaixo das demais amostras, com valor $9,15 \pm 1,59 \text{ G}\Omega$ mesmo sem NTCs. Por outro lado, a amostra Tr-1 apresentou resistência elétrica de $19,53 \pm 5,93 \text{ T}\Omega$, equivalente às amostras sem NTCs mesmo após a primeira camada.

Correlacionando estes resultados com as micrografias apresentadas na seção 4.2, pode-se observar que a distribuição de regiões de ABS/NTCPM-COOH é mais uniforme nas amostras impressas longitudinalmente, o que se reflete na redução mais rápida da resistência elétrica. Isto pode ser explicado pela orientação das linhas de impressão, as quais formam canais que ligam os terminais das amostras impressas longitudinalmente, enquanto representam barreiras entre eles nas impressas transversalmente, o que será discutido novamente na seção 4.3.2. Apesar disso, a percolação do material ocorre na segunda camada, na qual todas as amostras apresentam resistências elétricas da ordem de mega ohms, o que já pode ser medido por equipamentos usuais e integrada a circuitos eletrônicos e microcontroladores, como as placas ESP32.

4.3.2 Resistência elétrica das amostras destinadas à caracterização elétrica

Similarmente ao apresentado na seção anterior, a resistência elétrica das amostras destinadas à caracterização elétrica também foi monitorada e é apresentada nas Tabelas 11 e 12 do apêndice A.2.1. A Figura 37 apresenta a resistência elétrica das amostras impressas longitudinalmente, até a quinta camada de NTCPM-COOH.

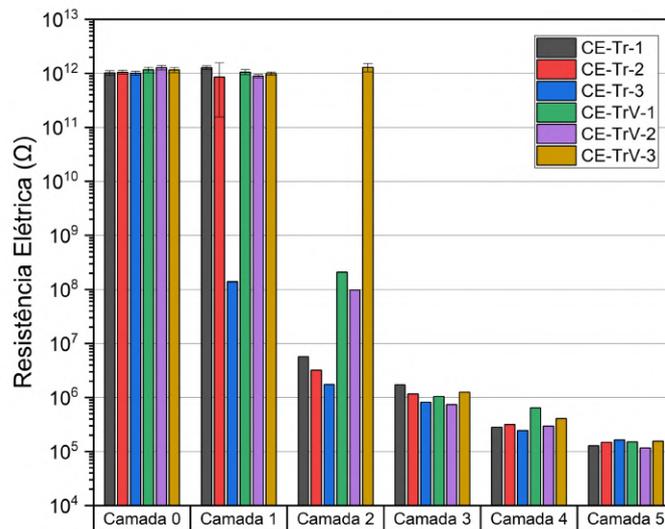
Figura 37 – Resistência elétrica das amostras impressas longitudinalmente destinadas à caracterização elétrica até a quinta camada de NTCPM-COOH.



Fonte: Autoria Própria.

O resultado equivalente para as amostras impressas transversalmente é apresentado na Figura 38.

Figura 38 – Resistência elétrica das amostras impressas transversalmente destinadas à caracterização elétrica até a quinta camada de NTCPM-COOH.



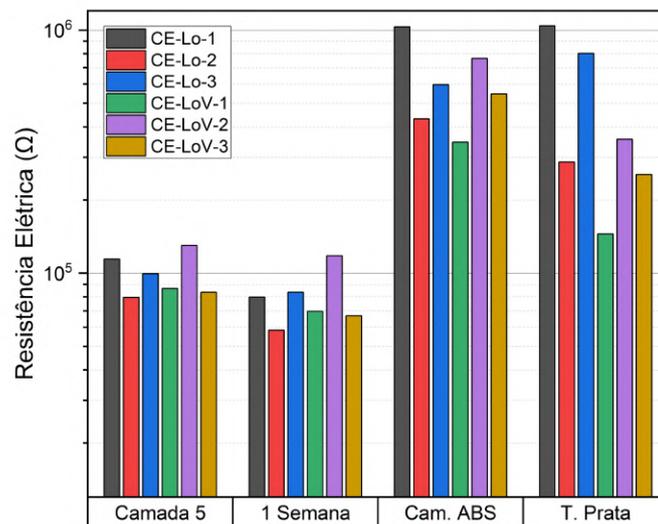
Fonte: Autoria Própria.

As duas figuras mostram um resultado semelhante ao apresentado na seção 4.3.1 para as amostras destinadas à caracterização morfológica por MEV-FEG. Como antes, a resistência elétrica das amostras impressas longitudinalmente também reduziu mais rapidamente e atingiu valores finais menores, se comparadas às outras, apesar das amostras Lo-2 e Lov-3 destoarem do comportamento das demais. Além disso, dentre as amostras impressas transversalmente, apenas a Tr-3 apresentou uma redução considerável na sua resistência elétrica na primeira camada, enquanto a amostra TrV-3 manteve uma resistência elevada até a segunda.

Também por esse motivo, as amostras do tipo TrV ultrapassam seu limiar de percolação apenas na terceira camada neste caso. Por conta dos resultados da seção 4.3.1, pode-se inferir que a dispersão dos NTCs foi mais homogênea a cada camada nas amostras com comportamento mais regular e que na camada final todas as amostras apresentaram boa dispersão, apesar das amostras do tipo Lo tenderem à menores resistências elétricas.

Para estas amostras foram feitas medições extras após uma semana da sua preparação, para analisar sua estabilidade, após o revestimento de ABS, para estabilizar os canais de condução formados, e após a tinta prata nos terminais, para reduzir a resistência de contato na conexão ao picoamperímetro. Estes resultados também são mostrados nas Tabelas 11 e 12 e a Figura 39 resume os dados para as amostras impressas longitudinalmente.

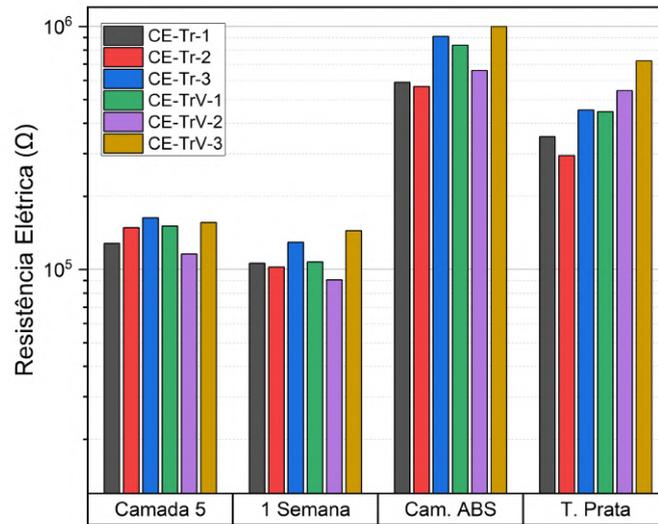
Figura 39 – Resistência elétrica das amostras impressas longitudinalmente destinadas à caracterização elétrica logo após a preparação e após uma semana, a camada extra de ABS e a tinta prata nos terminais.



Fonte: Autoria Própria.

Como pode ser observado, a resistência elétrica de todas as amostras diminuiu após uma semana, o que indica que pode haver resquícios dos solventes no material após o tempo de secagem utilizado antes das medidas durante a preparação das amostras. Outro comportamento comum à todas foi o aumento da resistência elétrica após a adição do revestimento de ABS, o que pode ser explicado pela eliminação de alguns canais de condução tanto pelo polímero quanto pela acetona. Por fim, apesar da tendência de redução da resistência elétrica após a adição de tinta prata nos terminais, as amostras Lo-1 e Lo-3 apresentaram aumento, o que pode ser causado por danos a elas uma vez que a tinta prata tende a enfraquecer o material. A Figura 40 mostra esse grupo de resultados para as amostras impressas longitudinalmente.

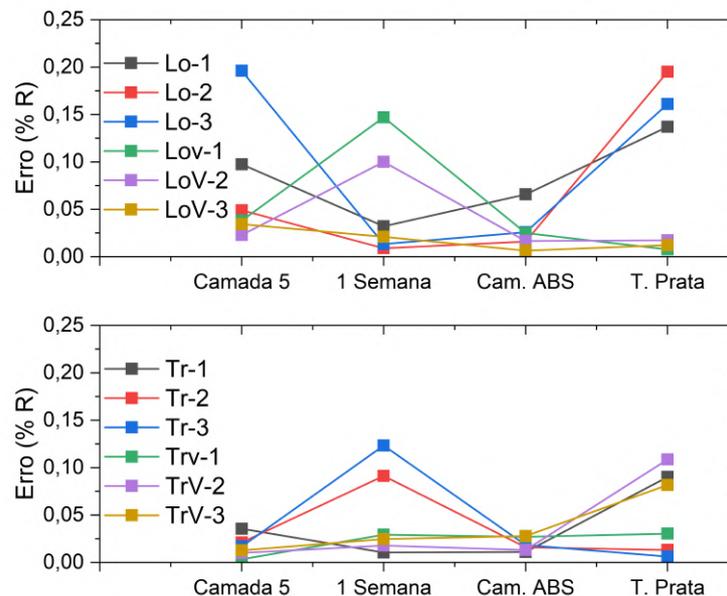
Figura 40 – Resistência elétrica das amostras impressas transversalmente destinadas à caracterização elétrica logo após a preparação e após uma semana, a camada extra de ABS e a tinta prata nos terminais.



Fonte: Autoria Própria.

Como pode ser observado, o comportamento destas amostras foi uniforme, reduzindo a resistência elétrica após uma semana, aumentando com a camada de ABS e reduzindo novamente com a tinta prata. Outro fator importante é o erro da medição de cada amostra, apresentado na Figura 41.

Figura 41 – Erro em porcentagem do valor médio da resistência elétrica das amostras destinadas à caracterização elétrica.



Fonte: Autoria Própria.

Enquanto o erro de medição causado pelo picoamperímetro é alto para amostras de resistência elétrica elevada, por conta das correntes elétricas geradas próximas ao limite de detecção do equipamento, esta figura mostra que o erro associado ao estado das amostras tem um comportamento distinto. Pode-se observar que mesmo que a resistência elétrica

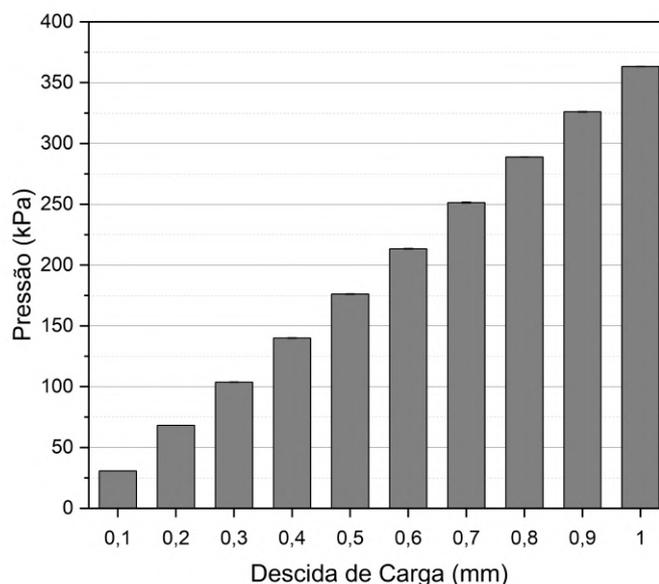
das amostras com a camada extra de ABS seja maior, proporcionalmente seu erro de medição é baixo, pois os canais de condução tendem a ser mais estáveis. Por outro lado, algumas amostras perderam estabilidade após uma semana, o que também é observado após aplicação da tinta prata. No primeiro caso, os resíduos de solventes podem ter influenciado a condutividade elétrica. No segundo, os danos que a tinta prata causa podem justificar a instabilidade dos canais de condução na região dos terminais dos elementos sensores. Como resultado, para cada orientação houve um grupo mais estável de amostras, as do tipo LoV para as longitudinais e as do tipo Tr para as transversais.

As curvas características de corrente-tensão das amostras foram obtidas pela medição da corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada de -10 a 10 V em passos de $0,2$ V. Como resultado, a seção A.2.2 do Apêndice A mostra o comportamento linear das curvas características de corrente-tensão, o que está de acordo com a Lei de Ohm. Por esse e pelos demais resultados, possíveis alterações na resistência elétrica das amostras devem ser causadas por mudanças estruturais que acontecem quando solicitadas mecanicamente. Desta forma, para investigar o comportamento piezorresistivo desses elementos sensores, a seção 4.3.3 apresenta os efeitos de pressões com carga variável de $30,72 \pm 0,24$ a $363,25 \pm 0,39$ kPa sobre o dispositivo e a seção 4.3.4, os de 20 ciclos de pressão com carga constante de $363,25 \pm 0,39$ kPa.

4.3.3 Resistência elétrica em ciclos de pressão variável

Para determinar a resposta piezorresistiva dos elementos sensores, cada um foi submetido à ciclos de pressão com carga progressivamente maior, como descrito na seção 3.3.2. Para isso, inicialmente esses ciclos de pressão foram feitos sobre uma balança, o que resultou na Figura 42.

Figura 42 – Pressão exercida pelo atuador em função da sua posição.



Fonte: Autoria Própria.

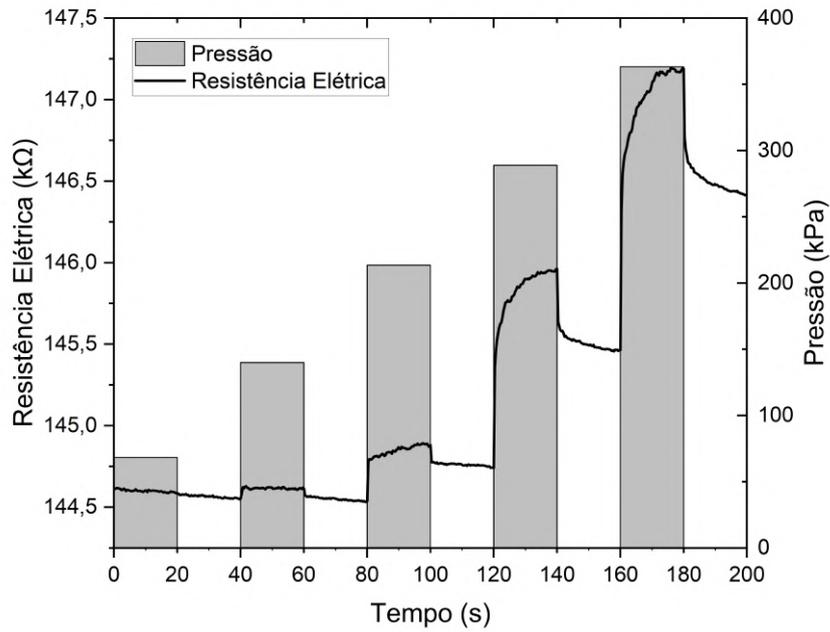
A pressão exercida pelo autador aumenta quase linearmente com o seu movimento para baixo, com pressão mínima de $30,72 \pm 0,24 \text{ kPa}$ e máxima de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$, com aumento médio de $36,95 \pm 0,80 \text{ kPa}$. Para determinar esses valores, foram utilizadas as massas medidas pela balança e as equações 3.7 e 3.8. Feito isso, cada amostra foi submetida à cinco ciclos de 20 segundos sob pressão e 20 segundos sem carga, com aumento da pressão em cada um, correspondendo a movimentos de $0,2 \text{ mm}$ até 1 mm em passos de $0,2 \text{ mm}$. Isso equivale, respectivamente, a ciclos com pressões de $68,27 \pm 0,22$, $139,97 \pm 0,46$, $213,41 \pm 0,47$, $288,92 \pm 0,29$ e $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$, o que corresponde a um aumento médio de $73,89 \pm 1,60 \text{ kPa}$ por ciclo.

Testes preliminares indicaram que para as amostras impressas longitudinalmente, as amostras com aplicação de tensão apresentaram um comportamento reprodutível, enquanto para as amostras impressas transversalmente, isso ocorreu para as amostras sem aplicação de tensão. O que pode justificar são os caminhos para a formação dos canais de condução nos elementos sensores. No primeiro caso, a tensão ajuda a organizar os canais de condução de NTCs ao longo do caminho direto formado pelas linhas de impressão. No segundo caso, essas linhas atuam como barreiras com três caminhos possíveis para os canais de condução, por cima ou por um dos lados. Nessa situação, a aplicação de tensão pode gerar mais de um caminho para a corrente elétrica, o que gerou um comportamento irregular da resistência elétrica quando os elementos sensores foram solicitados de forma dinâmica nos ciclos de pressão.

Por esse motivo, as amostras analisadas em detalhes na caracterização elétrica foram as LoV-1, LoV-2, LoV-3, Tr-1, Tr-2 e Tr-3, as quais foram as mais estáveis de acordo com que foi discutido na seção 4.3.2. Diante disso, as Figura 43, 44 e 45 mostram o resultado destes testes para as amostras longitudinais. Similarmente, as Figura 46, 47 e 48 mostram o comportamento das amostras transversais. Vale destacar que as medições foram feitas no intervalo mínimo de medição do picoamperímetro, que varia de acordo com a tensão, o número de medidas, entre outros fatores. Por esse motivo, as medições foram reparametrizadas do número de medidas para o tempo utilizando o intervalo médio do equipamento, o qual foi determinado como $0,3389 \text{ s}$ para este caso.

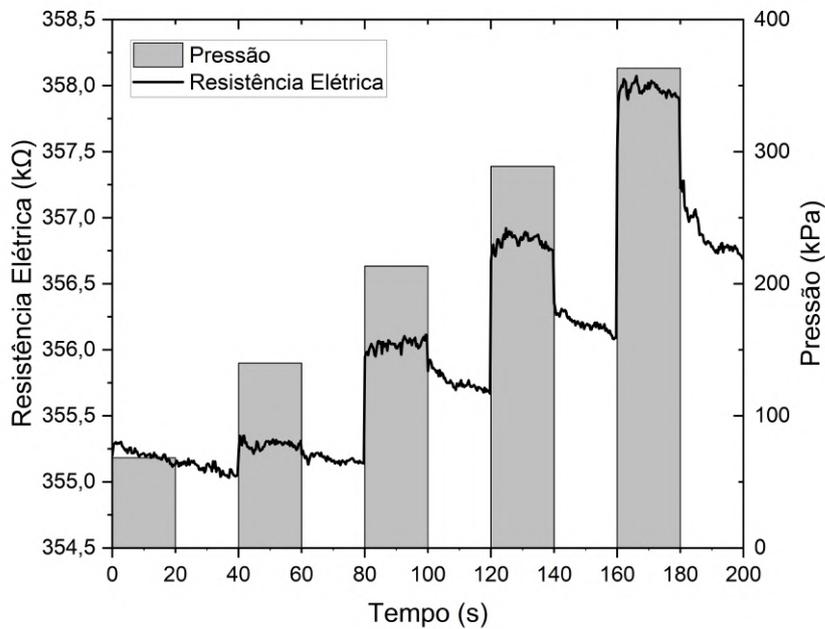
De acordo com esses resultados, as amostras não apresentaram resposta significativa para a pressão de $68,27 \pm 0,22 \text{ kPa}$, o que classifica o limite inferior da faixa de operação do dispositivo como $139,97 \pm 0,46 \text{ kPa}$. Como todas as amostras apresentaram resposta distinguível para a pressão máxima de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$, que corresponde à descida do bico extrusor em 1 mm e que também é a deformação máxima permitida pela geometria dos dispositivos. Assim, esse valor corresponde ao limite superior da sua faixa de operação.

Figura 43 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-LoV-1, com aumento médio de pressão de $73,89 \pm 1,59 \text{ kPa}$. As linhas sólidas indicam os instantes de carga e as tracejadas, os de descarga.



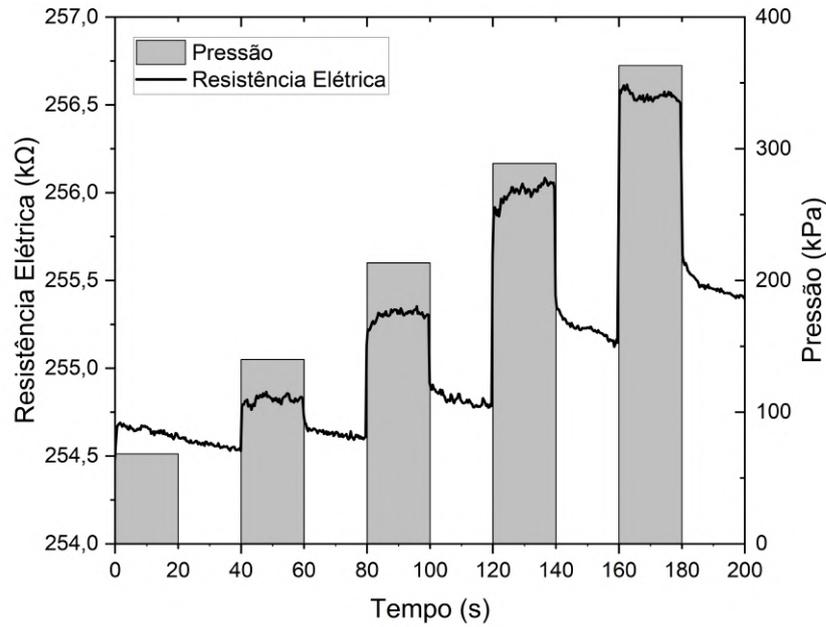
Fonte: Autoria Própria.

Figura 44 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-LoV-2, com aumento médio de pressão de $73,89 \pm 1,59 \text{ kPa}$. As linhas sólidas indicam os instantes de carga e as tracejadas, os de descarga.



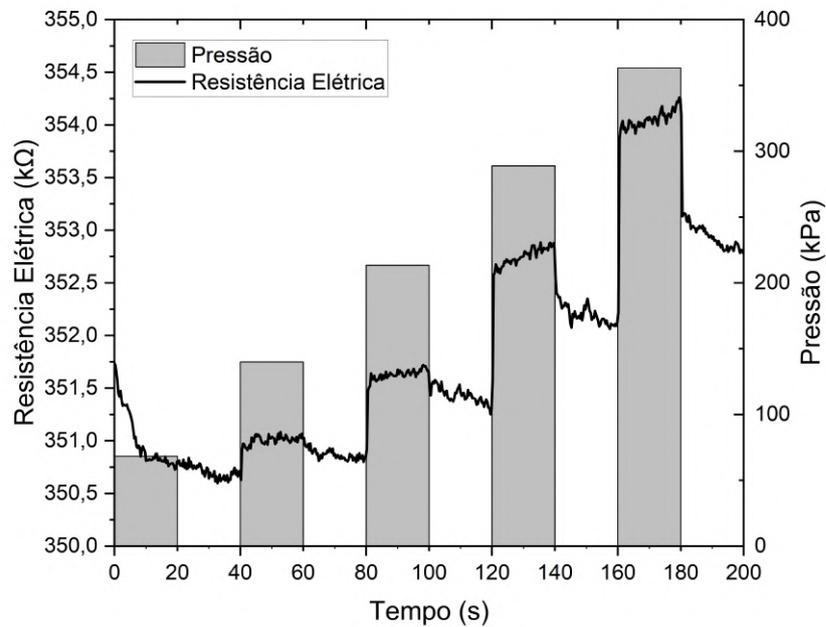
Fonte: Autoria Própria.

Figura 45 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-LoV-3, com aumento médio de pressão de $73,89 \pm 1,59 \text{ kPa}$. As linhas sólidas indicam os instantes de carga e as tracejadas, os de descarga.



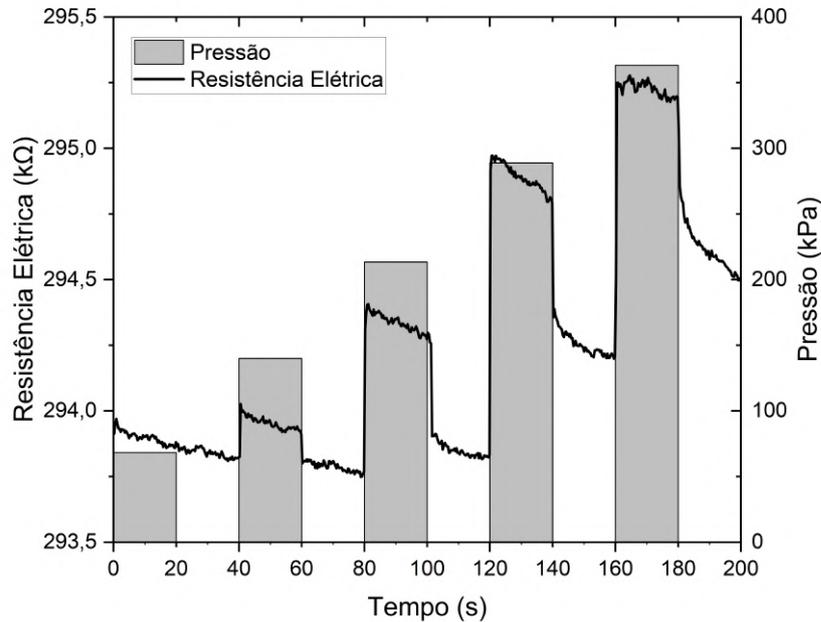
Fonte: Autoria Própria.

Figura 46 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-Tr-1, com aumento médio de pressão de $73,89 \pm 1,59 \text{ kPa}$. As linhas sólidas indicam os instantes de carga e as tracejadas, os de descarga.



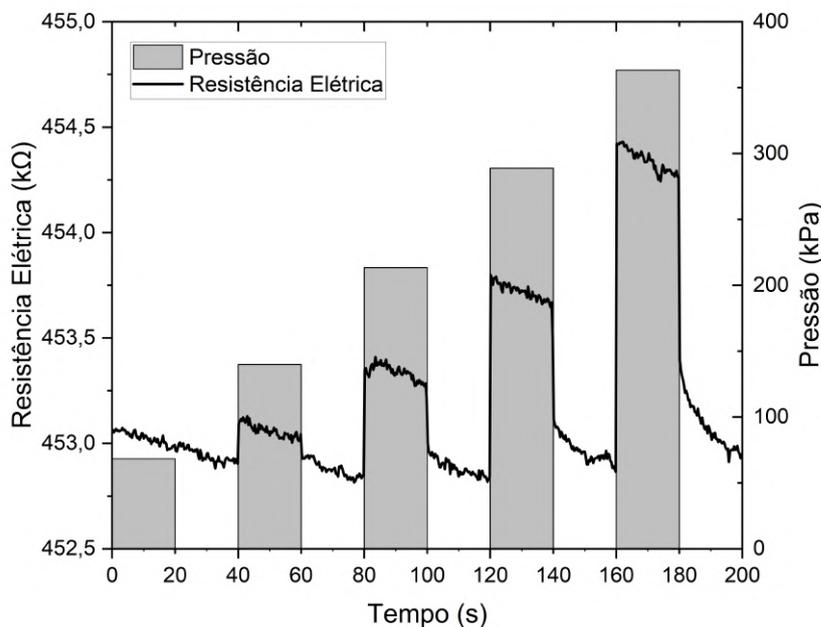
Fonte: Autoria Própria.

Figura 47 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-Tr-2, com aumento médio de pressão de $73,89 \pm 1,59 \text{ kPa}$. As linhas sólidas indicam os instantes de carga e as tracejadas, os de descarga.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 48 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-Tr-3, com aumento médio de pressão de $73,89 \pm 1,59 \text{ kPa}$. As linhas sólidas indicam os instantes de carga e as tracejadas, os de descarga.



Fonte: Autoria Própria.

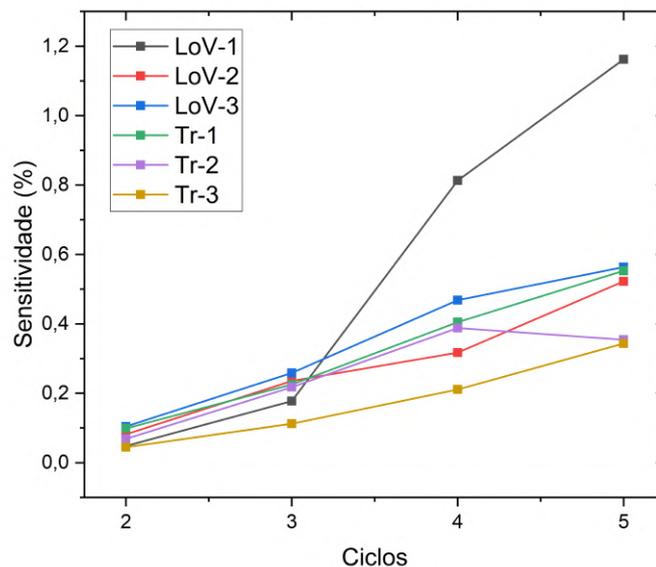
Com base nos dados obtidos, a Tabela 13 na seção A.2.3 apresenta os dados relevantes à operação do dispositivo sensor: a resistência elétrica antes da ciclagem (R), a sensibilidade (S) e os tempos de resposta (t_{res}) e de recuperação (t_{rec}). Como pode ser observado, a amostra LoV-1 apresentou a menor resistência elétrica e a maior sensibilidade nos dois últimos ciclos, porém também foi a que apresentou maior tempo de resposta

nestes dois casos. Isso também pode ser observado na Figura 43, a qual apresenta ciclos dessa amostra com comportamento diferente das demais. A amostra LoV-2, apesar de apresentar menor sensibilidade às pressões maiores, teve melhor desempenho nos dois primeiros, o que sugere que amostras com maior resistência elétrica apresentam maior sensibilidade à pressões menores. Isso também é observado na amostra LoV-3, a qual apresenta maior sensibilidade em todos os ciclos se comparada à LoV-2, o que indica que existe uma resistência elétrica ideal para equilibrar a sensibilidade em todos os ciclos e tornar a resposta elétrica do sensor linear com relação à pressão.

Quanto às amostras transversais, a Tr-1 apresenta resistência elétrica e desempenho similares à amostra LoV-2, porém as amostras Tr-2 e Tr-3 apresentam menor desempenho do que ela em todos os ciclos. Isso sugere que é mais difícil controlar a sensibilidade dessas amostras, provavelmente em função da ausência de um caminho direto para a formação de canais de condução criado pelas linhas de impressão, como ocorre nas amostras com orientação longitudinal. Apesar da menor sensibilidade, a amostra Tr-3 foi a que apresentou menores tempos de resposta, tornando-a mais adequada à aplicações que envolvam chaves do tipo *on/off*.

A Figura 49 mostra a sensibilidade das amostras a cada ciclo, para avaliar a linearidade da sensibilidade de cada uma.

Figura 49 – Sensibilidade das amostras em função dos ciclos de carga e descarga com pressão progressiva.



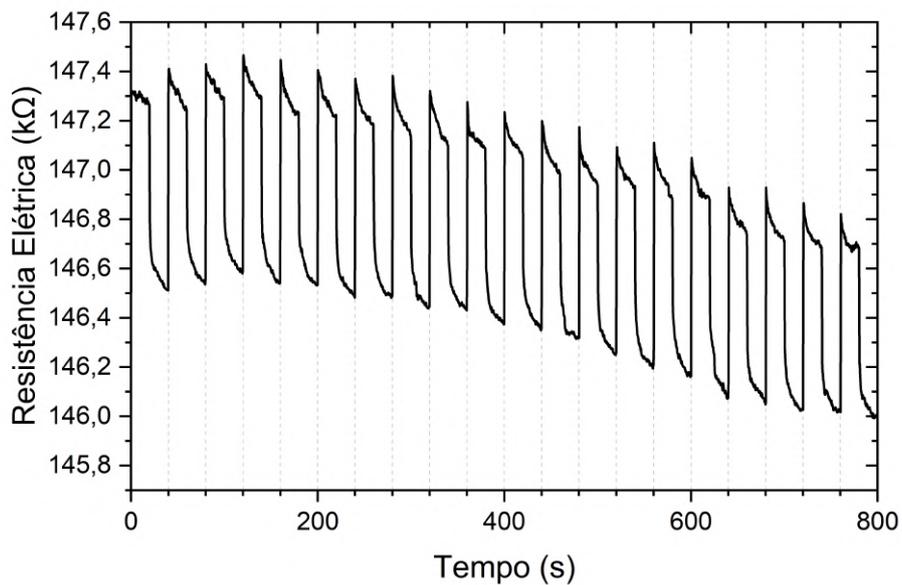
Fonte: Autoria Própria.

Apesar da maior sensibilidade a amostra LoV-1, ela é pouco linear assim como as amostras LoV-2 e Tr-2. As demais amostras apresentam certa linearidade, o que é uma propriedade desejável para a sua implementação na indústria, pois isso torna mais fácil calibrar instrumentos que façam uso desses sensores.

4.3.4 Resistência elétrica em ciclos de pressão constante

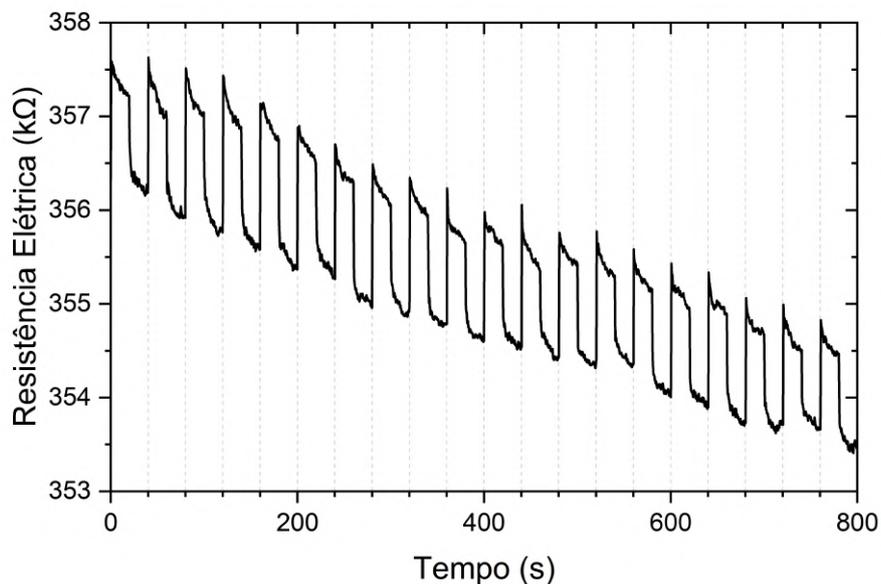
A seção anterior mostrou a resposta piezorresistiva dos elementos sensores em ciclos com pressão progressiva, o que também permitiu determinar a faixa de operação dos dispositivos construídos. Para avaliar a estabilidade do material ao longo de vários ciclos, cada amostra foi submetida a 20 ciclos de 20 segundos de carga e 20 de descarga, desta vez com pressão constante de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$, o limite superior da faixa de operação. Assim, as Figura 50, 51 e 52 apresentam os resultados para as amostras impressas longitudinalmente e as Figura 53, 54 e 55, para as impressas transversalmente.

Figura 50 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-LoV-1 com Pressão Constante de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$. As linhas tracejadas indicam os instantes de carga.



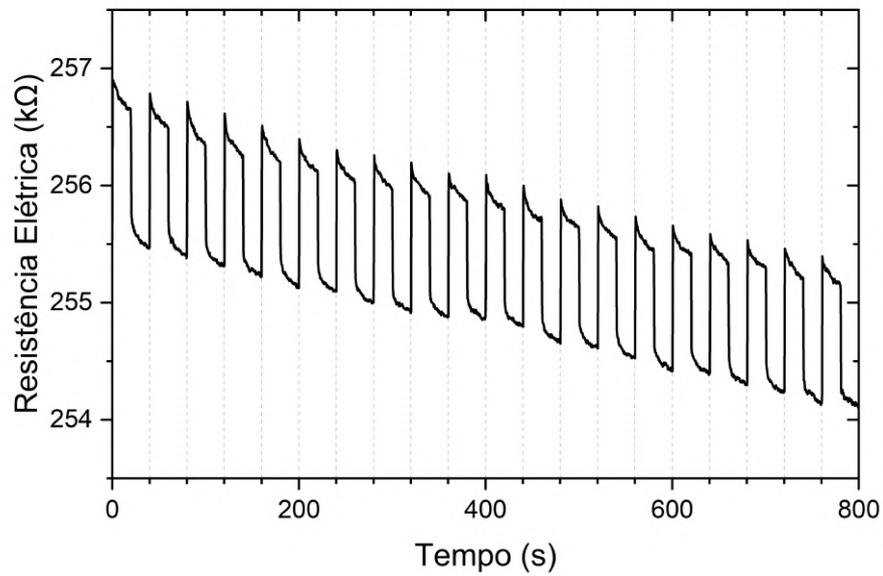
Fonte: Autoria Própria.

Figura 51 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-LoV-2 com Pressão Constante de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$. As linhas tracejadas indicam os instantes de carga.



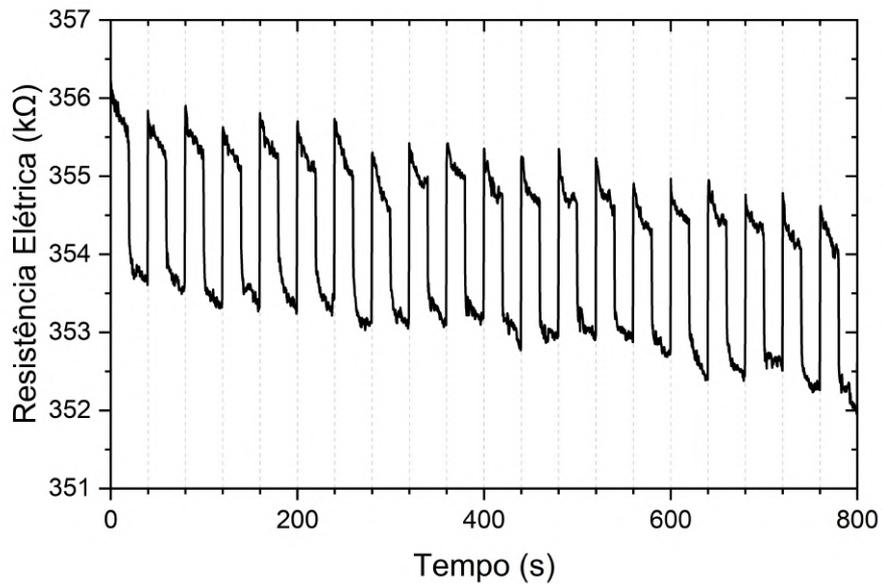
Fonte: Autoria Própria.

Figura 52 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-LoV-3 com Pressão Constante de $363,25 \pm 0,39$ kPa . As linhas tracejadas indicam os instantes de carga.



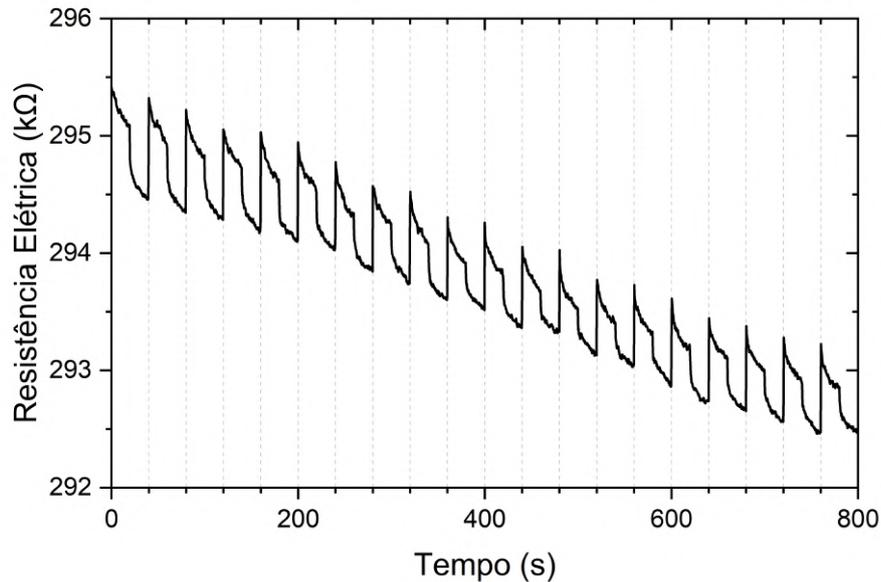
Fonte: Autoria Própria.

Figura 53 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-Tr-1 com Pressão Constante de $363,25 \pm 0,39$ kPa . As linhas tracejadas indicam os instantes de carga.



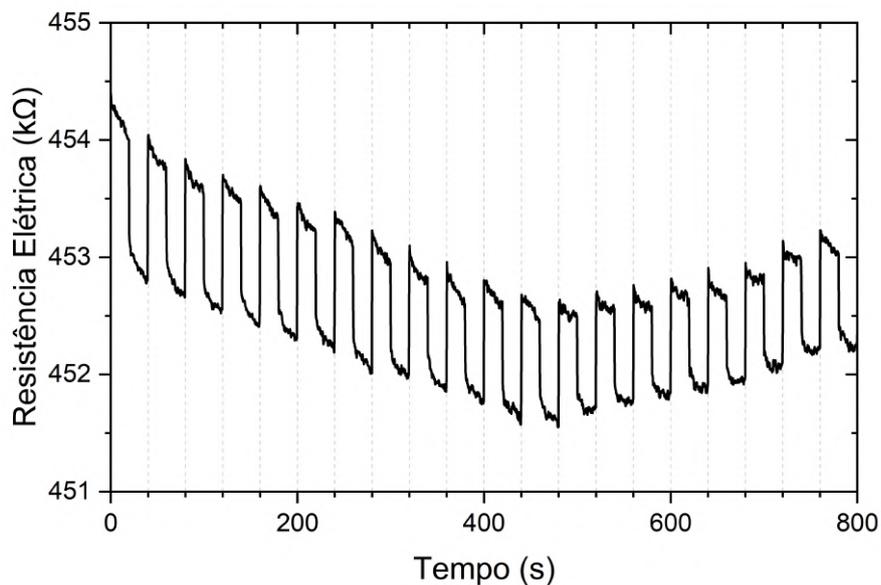
Fonte: Autoria Própria.

Figura 54 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-Tr-2 com Pressão Constante de $363,25 \pm 0,39$ kPa . As linhas tracejadas indicam os instantes de carga.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 55 – Ciclos de carga e descarga sobre a amostra CE-Tr-3 com Pressão Constante de $363,25 \pm 0,39$ kPa . As linhas tracejadas indicam os instantes de carga.

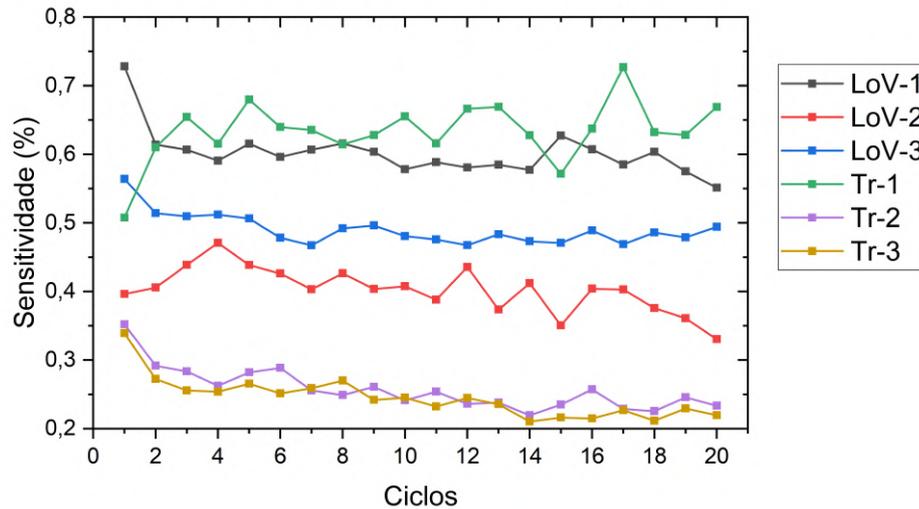


Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 14 no apêndice A.2.4 mostra a sensibilidade média (\bar{S}) e os tempos de resposta (\bar{t}_{res}) e de recuperação (\bar{t}_{res}) médios de cada amostra ao longo dos 20 ciclos de carga e descarga. Para parametrizar o tempo, o intervalo mínimo médio de medição do picoamperímetro foi de $0,338$ s. De acordo com os dados, as amostras LoV-1 e Tr-1 apresentaram as maiores sensibilidades médias ao longo dos ciclos, porém as demais amostras do tipo Tr apresentaram as menores sensibilidades. No geral, os tempos de resposta foram menores do que um segundo, enquanto os tempos de recuperação ficaram entre $12,29 \pm 1,44$ e $16,76 \pm 2,53$ s.

Para destacar estes resultados, a Figura 56 mostra a sensibilidade das amostras a cada ciclo.

Figura 56 – Sensibilidade das amostras em função dos ciclos de carga e descarga com pressão de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$.



Fonte: Autoria Própria.

Como observado, apesar da sensibilidade média similar, a amostra LoV-1 apresentou um comportamento mais estável ao longo dos ciclos, se comparada à Tr-1. Ainda assim, a amostra LoV-1 apresentou uma pequena tendência à degradação do sinal, com perda de sensibilidade com o passar dos ciclos. Isso aconteceu principalmente nas amostras Tr-2 e Tr-3, que também apresentaram as menores sensibilidades. A amostra mais estável neste sentido foi a LoV-3, uma vez que a LoV-2 também apresentou tendência de degradação de seu sinal. Diante dos resultados obtidos, as amostras impressas longitudinalmente apresentaram melhor desempenho, o que implica que o melhor método de produção de elementos sensores nanoestruturados e piezorresistivos de ABS/NTCPM-COOH precisa da aplicação de tensão entre as camadas durante o processo de pintura. Desta forma, esses elementos sensores podem ser utilizados em células de carga para a medição de pressões na faixa de operação determinada, de $68,27 \pm 0,22 \text{ kPa}$ a $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$.

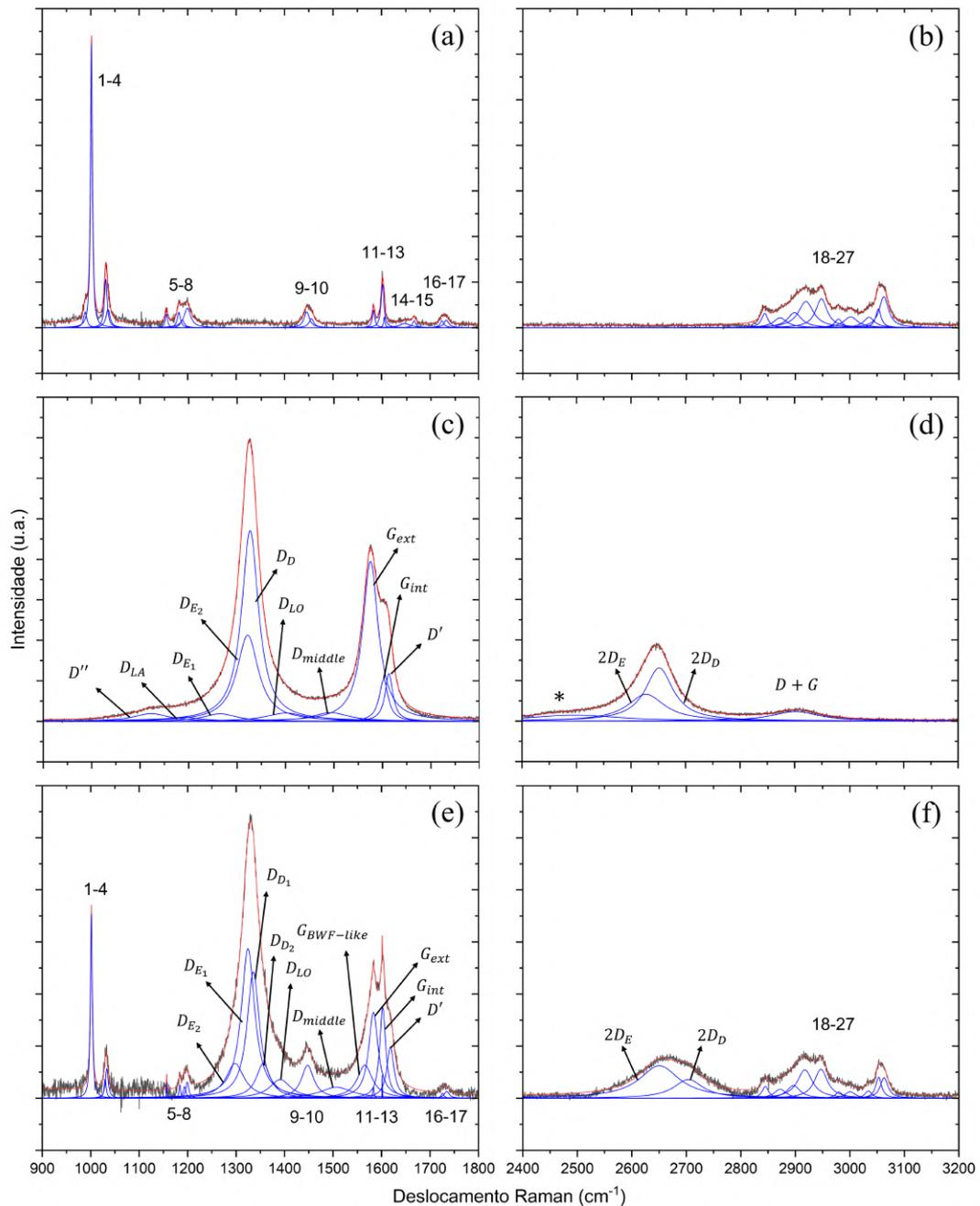
Neste sentido, a Figura 63 no apêndice C apresenta modelos conceituais de células de cargas inteligentes integradas à placas microcontroladora ESP32, as quais possuem baixo consumo energético e conectividade sem fio, além de ser programáveis para calibrar a resposta do sensor¹. Como apresentado, estes dispositivos podem ser utilizados desde células de carga portáteis e sistemas com aplicação industrial prática, até sistemas mais avançados na área da robótica. Para finalizar a caracterização do material de ABS/NTCPM-COOH, a seção 4.4 apresenta os resultados de espectroscopia Raman do ABS puro, dos nanotubos como recebidos e do material nanoestruturado.

¹ Espressif. **ESP32**. Disponível em: <<https://www.espressif.com/en/products/socs/esp32>>. Acesso em: 20 maio 2023.

4.4 Espectroscopia Raman

Esta seção apresenta os resultados obtidos por espectroscopia Raman das amostras de ABS puro, dos NTCPM-COOH como recebidos e do nanocompósito de ABS/NTCPM-COOH produzido. A Figura 57 apresenta os espectros obtidos de cada amostra e o ajuste do espectro, com suas respectivas subbandas lorentzianas. Além disso, os dados detalhados de cada espectro estão dispostos nas Tabelas 15, 16 e 17, respectivamente.

Figura 57 – Espectro Raman (a) e (b) da amostra ER-ABS de ABS puro, (c) e (d) dos NTCPM-COOH como recebidos e (e) e (f) da amostra ER-NTC de ABS/NTCPM-COOH, respectivamente nas regiões de 900 a 1800 e de 2400 a 3200 cm^{-1} . Em cinza estão os espectros Raman obtido experimentalmente, em vermelho está o ajuste do espectro obtido pela sua deconvolução em subbandas lorentzianas, mostradas em azul.



Fonte: Autoria Própria.

O espectro Raman do ABS foi ajustado com 27 subbandas, as quais foram organizadas por região do espectro como mostrado na Figura 57(a). Como discutido na seção 2.4.1, a banda intensa em 1001 cm^{-1} na região 1–4 corresponde aos modos vibracionais da respiração dos anéis benzênicos do poliestireno. Na região 5–8 estão presentes os modos vibracionais das cadeias de alcanos dos polímeros que compõem o ABS, entre 1156 e 1199 cm^{-1} . Apesar de não discutida diretamente por Bikulčius, Ignatjev e Ručinskienė (2014), com base na Tabela 4 os modos vibracionais em 1446 e 1455 cm^{-1} na região 9–10 podem ser atribuídos aos modos dos grupos CH nas cadeias com alcenos, como as do polibutadieno e/ou dos grupos CH_3 das cadeias de alcanos, presentes na acrilonitrila e no estireno.

Os modos entre 1583 e 1606 cm^{-1} na região 11–13 são associados às vibrações das ligações carbono-carbono nos anéis benzênicos do estireno, enquanto os modos em 1648 e 1667 da região 14–15 são atribuídos aos modos vibracionais dos isômeros do polibutadieno. As bandas da região 16–17 em 1725 e 1733 cm^{-1} não foram detectadas por Bikulčius, Ignatjev e Ručinskienė (2014) e nem identificadas a partir da Tabela 4, isto pode indicar alguma peculiaridade do processo de síntese do ABS comercial utilizado, o que é corroborado pela ausência de um modo vibracional da ligação tripla entre carbono e nitrogênio, característico da acrilonitrila e reportado por Bikulčius, Ignatjev e Ručinskienė (2014) em 2239 cm^{-1} . Os modos vibracionais em altas frequências, de 2843 a 3062 cm^{-1} na região 18–27 são associados vibração de ligações diversas, em particular as de estiramento dos grupos CH e CH_2 nos anéis benzênicos, nas cadeias de alcanos e nas de alcenos do ABS.

O espectro Raman dos NTCs foi ajustado com 14 subbandas, mostradas na Figura 57(b) e classificadas como discutido na seção 2.4.2. Os modos vibracionais de baixa intensidade identificados como D'' e D_{LA} em 1122 e 1190 cm^{-1} são associados, respectivamente, às vibrações de respiração das ligações carbono-carbono dos NTCs e aos fônons longitudinais acústicos em sua rede. A subbanda D_E foi ajustada com duas lorentzianas, D_{E_1} e D_{E_2} respectivamente em 1265 e 1321 cm^{-1} , enquanto a subbanda D_D foi identificada em 1326 cm^{-1} e a D_{middle} em 1493 cm^{-1} , sendo esta reportada por Reis et al. (2018).

A banda G foi ajustada com três subbandas, G_{ext} , G_{int} e D' respectivamente em 1575 , 1602 e 1613 cm^{-1} . O bom ajuste da banda G pela subbanda G_{ext} , associada à vibração das paredes mais externas dos tubos, indica que os NTCs estão bem grafitizados e não apresentam um número muito grande de paredes, o que se caracteriza por uma subbanda G_{int} , associada à vibração das paredes mais internas, com maior intensidade relativa à G_{ext} . Em altas frequências, uma banda em 1496 cm^{-1} atribuída aos processos pirolíticos de purificação dos NTCs após sua síntese foi identificada como *. As subbandas $2D_E$, $2D_D$ e $D+G$ são atribuídas aos modos vibracionais de segunda ordem e foram identificadas respectivamente em 2627 , 2651 e 2901 cm^{-1} .

O espectro Raman do nanocompósito de ABS/NTCPM-COOH é mostrado na

Figura 57(c) e é composto pela sobreposição dos modos vibracionais de cada material, o que dá indícios que a interação entre os materiais não é apenas de deposição dos NTCs sobre um substrato de ABS. Já em torno de 1001 cm^{-1} um modo vibracional desaparece da região 1–4 do ABS, o que acontece para as subbandas D'' e D_{LA} dos NTCs. Todas as subbandas da região 5–8 do ABS aparecem, porém deslocadas até 4 cm^{-1} para frequências mais altas, o é denominado de *blueshift*. Isso ocorre também para as subbandas D_{E_1} e D_{E_2} , com a primeira apresentado um *blueshift* de 32 cm^{-1} , e para a banda D_D , que se desloca 8 cm^{-1} e se divide em mais uma subbanda nessa região. Esses fenômenos indicam o aumento de defeitos e desordem na estrutura nos NTCs, o que pode ser causado pela interação com a acetona e o DMF, pelo banho ultrassônico e/ou pela interação entre os NTCs emaranhados e o ABS.

A subbanda D_{LO} apresenta o chamado *redshift*, se deslocando 10 cm^{-1} para frequências mais baixas, enquanto a subbanda D_{middle} apresenta *blueshift* de 13 cm^{-1} . Isso pode ter ocorrido pela presença destacada das bandas da região 9–10 do ABS, ajustadas com apenas uma lorentziana no espectro do nanocompósito, o que também indica uma interação mais significativa entre os materiais. Na banda G , a banda G_{ext} apresentou *blueshift* de 8 cm^{-1} , indicando que a produção do material causa a compressão dos NTCs na matriz polimérica, o que reduz a distância da ligação entre carbonos na sua estrutura. Além disso, esse deslocamento destacou a subbanda associada à *BWF-like* reportada por Reis et al. (2018). Como a subbanda G_{int} é relacionada às paredes mais internas dos tubos, elas não apresentaram deslocamento, mas o aumento da desordem evidenciado pelo *blueshift* de 5 cm^{-1} da subbanda D' , levou a um aumento na intensidade de seu sinal, com relação à intensidade de G_{ext} .

Dentre as subbandas da banda G dos tubos foi possível identificar dois dos modos vibracionais da região 11–13 do ABS. Além delas, os modos da região 16–17 também foram identificados, nos dois casos sem deslocamentos significativos, porém os modos vibracionais da região 14–15 não foram observados. Em altas frequências, as bandas da região 18–27 do ABS não apresentaram mudanças consideráveis, enquanto as subbandas $*$ e $D+G$ não foram observadas. O destaque dessa região está nas subbandas $2D_E$ e $2D_D$, as quais na condição de modos de segunda ordem apresentaram a mesma inversão de intensidade das bandas D_{E_2} e D_D , com a subbanda da esquerda passando a ser mais intensa no nanocompósito. Essas subbandas apresentaram *blueshifts* intensos, respectivamente de 23 e 52 cm^{-1} , além de levarem ao alargamento da banda $2D$.

A partir dos resultados obtidos, é possível inferir que os NTCs não só foram depositados sobre o ABS como também apresentam forte interação, o que pode contribuir para a estabilidade dos canais de condução dos elementos sensores, melhorando a adesão entre os nanotubos e a matriz polimérica. Esse efeito pode ser identificado pelo deslocamento da subbanda G_{ext} , que indica que as camadas mais externas dos nanotubos estão comprimidas na matriz de ABS. Uma característica da banda G é o deslocamento para frequências mais

altas quando os NTCs estão submetidos à estresse mecânico, o que ocorre pela interação com o ABS e pela morfologia emaranhada observada por MEV-FEG, porém isso pode ser também indicativo de *dopping* do tipo *p* pela interação eletrônica com o ABS.

Essa interação pode estar ocorrendo com as cadeias longas dos polímeros que compõem o ABS, como evidenciado pelo *blueshift* dos modos vibracionais associados às cadeias de alcanos e alcenos, como nas regiões 5–8 e 9–10 do espectro do ABS, assim como o desaparecimento dos modos vibracionais das cadeias associadas aos isômeros do polibutadieno, na região 14–15. Na região de alta frequência, a banda $2D_E$ é associada à vibração dos tubos mais internos e a $2D_D$ à dos mais externos, de modo que o *blueshift* intenso, principalmente da subbanda $2D_D$, também corrobora para esta análise.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou uma alternativa promissora à demanda por materiais baratos e eficientes para sensores piezoresistivos decorrente da evolução e propagação dos conceitos da Indústria 4.0. Inicialmente, elementos sensores foram impressos em ABS e revestidos com nanotubos por meio de uma solução com 1 *mg/ml* de NTCPM-COOH/Acetona-DMF aplicada sobre eles com um aerógrafo, resultando em $0,22 \pm 0,30$ % de massa percentual de NTCs. Para finalizar a preparação das amostras, foi aplicada solução com 0,2 *g/ml* de ABS/Acetona para selar a camada de nanotubos de carbono e estabilizar os canais de condução.

A caracterização morfológica por MEV-FEG mostrou que as amostras impressas com orientação longitudinal com relação ao comprimento do elemento sensor apresentaram uma estrutura mais regular, se comparadas àquelas impressas com orientação transversal. Também foi possível observar que, após a secagem de cada camada da solução de NTCPM-COOH/Acetona-DMF, houve um aumento progressivo das áreas revestidas, além da formação de estruturas originadas da aglomeração dos NTCs, visíveis ainda em baixas ampliações. Apesar do revestimento de toda a superfície das amostras após a quinta camada, ainda foi possível identificar regiões com poucos nanotubos indicando que a sua dispersão não foi homogênea, o que é causado pelo processo manual usado na produção dos elementos sensores.

As microscopias de alta ampliação mostraram o arranjo aleatório dos NTCs sobre o substrato de ABS. A partir da morfologia de amostras do polímero puro foi possível determinar que não houve mudanças drásticas na superfície das amostras após a solução de NTCPM-COOH/Acetona-DMF. Em regiões com baixa concentração de NTCs, é possível vê-los em contato com o substrato, indicando a possibilidade da ligação entre a matriz e o nanomaterial. As regiões com alta concentração mostram que superficialmente se formam vários canais de condução para o transporte eletrônico no material, o que pode permitir uma resposta piezorresistiva do material.

A caracterização elétrica feita com um picoamperímetro corroborou os resultados obtidos na caracterização morfológica, pois mostrou a redução da resistência elétrica após cada camada da solução de NTCPM-COOH/Acetona-DMF. Após as cinco camadas de NTCs, a resistência elétrica diminuiu várias ordens de grandeza, de tera ohms para kilo ohms, permitindo a utilização dos dispositivos sensores em circuitos eletrônicos convencionais. Essas análises indicaram que as amostras impressas longitudinalmente apresentaram menores resistências, o que pode ser explicado pelos caminhos diretos de um terminal ao outro formados pelas linhas de impressão em sua superfície, o que facilita a deposição dos NTCs de forma adequada para formar os canais de condução no material.

Uma semana após sua preparação, a resistência elétrica das amostras diminuiu, indicando que poderia haver resquícios dos solventes após o período de secagem de cada ciclo de revestimento. A resistência elétrica aumentou após a camada de selagem de ABS,

porém o erro das medições se tornou menor. Como este erro pode ser justificado pelo grande número de canais de condução, que aumentam a irregularidade do caminho da corrente elétrica no material, isso indica que essa camada isolou alguns canais, porém fixou melhor outros. Por fim, a adição de tinta prata reduziu a resistência e melhorou o contato com os cabos de medição do picoamperímetro, apesar de causar certa fragilidade nos terminais das amostras.

Para determinar a resposta piezorresistiva dos elementos sensores, eles foram submetidos a ciclos de 20 s de carga e 20 s de descarga, com pressões progressivas de $68,27 \pm 0,22$, $139,97 \pm 0,46$, $213,41 \pm 0,47$, $288,92 \pm 0,29$ e $363,25 \pm 0,39$ *kPa*, o que corresponde a um aumento médio de $73,89 \pm 1,60$ *kPa* por ciclo. Testes preliminares indicaram que as amostras impressas longitudinalmente e preparadas com aplicação de 500 V para alinhamento dos feixes de NTCs e as impressas transversalmente sem tensão foram as que apresentaram melhores desempenhos e reprodutibilidade. Como nenhuma amostra apresentou resposta discernível à menor pressão, a faixa de operação do material foi definida de $139,97 \pm 0,46$ a $363,25 \pm 0,39$ *kPa*.

As amostras apresentaram sensibilidades de até 0,1 % à menor pressão e de até 1,16 % à maior, porém os tempos de resposta e de recuperação apresentaram tendência de crescimento com o aumento da pressão. Ainda assim, algumas amostras apresentaram tempos de resposta da ordem de 1,0 segundo mesmo na pressão máxima. Além disso, as amostras LoV-3 e Tr-1 apresentaram comportamento quase linear com o aumento da pressão, o que indica que este método pode produzir um material facilmente integrado à eletrônica já utilizada na indústria caso o processo de produção seja mecanizado e se torne mais preciso.

Para avaliar a estabilidade dos elementos sensores, eles foram submetidos a ciclos de 20 s de carga e 20 s de descarga com pressão fixa de $363,25 \pm 0,39$ *kPa*, o limite superior de operação. Como resultado, as amostras impressas longitudinalmente apresentaram melhor desempenho no geral, levando em conta os grupos de três amostras. O menor tempo de resposta médio foi de $0,55 \pm 0,29$ s e o de recuperação, $12,29 \pm 1,44$ s. A maior sensibilidade média foi de $0,63 \pm 0,04$ %, de uma amostra transversal, porém as menores sensibilidades foram das outras duas amostras com essa orientação.

Apesar de todas as amostras apresentarem variação da resistência elétrica máxima e mínima, a sensibilidade apresentou certa estabilidade ao longo dos ciclos. Entretanto, a maioria das amostras apresentou tendência de degradação de seu sinal, com redução da sensibilidade após muitos ciclos. Ainda assim, a amostra LoV-3 apresentou um comportamento bem estável até o vigésimo ciclo analisado, indicando que é possível obter elementos sensores que operem estavelmente após um número elevado de ciclos, o que é uma exigência da indústria. Esse resultado pode ser atribuído à camada de selagem de ABS, que ajudou a estabilizar os canais de condução formados pelos NTCs no material.

Para finalizar a caracterização do material, a espectroscopia Raman mostrou que

os NTCs depositados sobre o ABS interagem fortemente com a matriz polimérica. Isso foi evidenciado pelo *blueshift* dos modos vibracionais associados às cadeias de alcanos e alcenos do ABS, o que indica que as ligações destas cadeias estão interagindo com os NTCs de modo a deslocar seus modos vibracionais para frequências mais altas. Em contrapartida, o *blueshift* das subbandas da banda *G* dos NTCs indica que essa interação pode ser com as paredes externas dos nanotubos, o que é corroborado pelo deslocamento da banda *2D* dos nanotubos.

Em resumo, a caracterização dos elementos sensores mostrou que o processo de produção proposto resulta em um material nanocompósito de ABS/NTCPM-COOH de baixa resistência elétrica. Este material apresenta resposta piezorresistiva baseada em um sistema nanoeletromecânico constituído por um arranjo randômico de nanotubos de carbono. Como este nanomaterial fica depositado sobre a superfície da matriz polimérica de ABS, impressa por manufatura aditiva, as deformações geradas por estresse mecânico sobre os elementos sensores geram respostas reproduzíveis em sua resistência elétrica. Estes resultados levaram ao pedido de patente apresentado no apêndice B.

Por fim, a seção C apresentou três modelos conceituais de aplicação do dispositivo desenvolvido: uma célula de carga para esteiras de produção, uma célula de carga portátil com IoT e um sistema de resposta tátil para robótica. As placas ESP32 que devem ser utilizadas contam com conectividade sem fios, como por Bluetooth e Wi-Fi, o que permite a integração dos dispositivos com outros elementos de uma cadeia de produção ou de elementos robóticos via Internet das Coisas, tornando-a um produto pronto para a Indústria 4.0. Para trabalhos futuros, protótipos serão impressos para testes em campo, o que exigirá também a produção de novos elementos sensores com *desings* variados, o que deve ser feito de forma mecanizada.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACQUAH, S. F. A. et al. Carbon nanotubes and graphene as additives in 3D printing. In: BERBER, M. R.; HAFEZ, I. H. (Ed.). **Carbon Nanotubes: Current progress of their polymer composites**. London: IntechOpen, 2016. cap. 8.

AFSHARI, R.; MAZINANI, S.; ABDOUSS, M. Nanohybrid nanoparticles based on chitosan/functionalized carbon nanotubes as anti-HIV nanocarrier. **Nano**, v. 10, p. 1550010(1)–1550010(12), 2015.

AHMED, N. Direct metal fabrication in rapid prototyping: A review. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 42, p. 167–191, 2019.

ARREGUI, F. J. **Sensors Based on Nanostructured Materials**. Nova York: Springer, 2016. 317 p.

AZHAR, M. A. M. et al. Review on fused deposition modelling extruder types with their specialities in filament extrusion process. In: MALEQUE, M. A. et al. (Ed.). **Proceeding of 5th International Conference on Advances in Manufacturing and Materials Engineering**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. p. 407–413.

BAI, C. et al. Industry 4.0 technologies assessment: A sustainability perspective. **International Journal of Production Economics**, v. 229, p. 107776, 2020.

BEIER, G. et al. Industry 4.0: How it is defined from a sociotechnical perspective and how much sustainability it includes – a literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, p. 120856, 2020.

BIKULČIUS, G.; IGNATJEV, I.; RUČINSKIENĖ, A. Rapid method to determine suitability of ABS plastics for metallisation. **Transactions of the IMF**, v. 92, p. 47–51, 01 2014.

BOUMIA, L. et al. A Timoshenko beam model for vibration analysis of chiral single-walled carbon nanotubes. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 59, p. 186–191, 05 2014.

BROWN, S. D. M. et al. Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 63, p. 155414, 2001.

CAMPANELLA, B.; PALLESCHI, V.; LEGNAIOLI, S. Introduction to vibrational spectroscopies. **ChemTexts**, v. 7, 2021.

CARDUCCI, C. G. C. et al. Enabling ESP32-based IoT applications in building automation systems. In: **2019 II Workshop on Metrology for Industry 4.0 and IoT**. [S.l.: s.n.], 2019. p. 306–311.

CASALINI, T. et al. A perspective on polylactic acid-based polymers use for nanoparticles synthesis and applications. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 7, p. 259(1)–259(16), 2019.

CHA, J. et al. Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resin. In: MARGOLIS, J. (Ed.). **Engineering Plastics Handbook: Current progress of their polymer composites**. New York: McGraw-Hill Professional, 2005. cap. 8, p. 436.

- COELHO, P. H. d. S. L.; MORALES, A. R. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. **Polímeros**, Associação Brasileira de Polímeros, v. 27, n. spe, p. 1–13, 2017.
- DEVI, R.; GILL, S. A squared bossed diaphragm piezoresistive pressure sensor based on CNTs for low pressure range with enhanced sensitivity. **Microsystem Technologies**, v. 27, p. 1–9, 08 2021.
- DIZON, J. R. C. et al. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. **Additive Manufacturing**, v. 20, p. 44–67, 2019.
- DONGFANG, W. et al. The future of industry 4.0 and the circular economy in chinese supply chain: In the era of post-COVID-19 pandemic. **Operations Management Research**, v. 15, n. 1, p. 342–356, 2022.
- DRESSELHAUS, M. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47–99, 2005.
- DRESSELHAUS, M. S. et al. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1932, p. 5355–5377, 2010.
- DUMITRIĆ, T.; LANDIS, C. M.; YAKOBSON, B. I. Curvature-induced polarization in carbon nanoshells. **Chemical Physics Letters**, v. 360, n. 1, p. 182–188, 2002.
- EFTHYMIOU, O. K.; PONIS, S. T. Industry 4.0 technologies and their impact in contemporary logistics: A systematic literature review. **Sustainability**, v. 13, n. 21, 2021.
- ESPOSITO, M. **World Economic Forum White Paper: Driving the sustainability of production systems with fourth industrial revolution innovation**. Geneva, 2018. 57 p.
- FERREIRA, L. et al. Buckypaper-based nanostructured sensor for port wine analysis. **Sensors**, v. 22, p. 9732, 12 2022.
- GATIAL, E.; BALOGH, Z.; HLUCHÝ, L. Concept of energy efficient ESP32 chip for industrial wireless sensor network. In: **2020 IEEE 24th International Conference on Intelligent Engineering Systems (INES)**. [S.l.: s.n.], 2020. p. 179–184.
- GRIMM, T. **User's Guide to Rapid Prototyping**. Michigan: Society of Manufacturing Engineers, 2004. 404 p.
- HU, H. et al. Stretchable ultrasonic transducer arrays for three-dimensional imaging on complex surfaces. **Science Advances**, v. 4, n. 3, p. eaar3979, 2018.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.
- JENA, S.; GUPTA, A. Review on pressure sensors: a perspective from mechanical to micro-electro-mechanical systems. **Sensor Review**, v. 41, n. 3, p. 320–329, 2021.
- JONES, R. R. et al. Raman techniques: Fundamentals and frontiers. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, p. 231, 2019.
- KALSOOM, T. et al. Advances in sensor technologies in the era of smart factory and industry 4.0. **Sensors**, v. 20, n. 23, 2020.

- KHALID, H. R. et al. Electrical stability and piezoresistive sensing performance of high strain-range ultra-stretchable CNT-embedded sensors. **Polymers**, v. 14, n. 7, 2022.
- KIRKPATRICK, S. Percolation and conduction. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 45, p. 574–588, 1973.
- LAMBERT, J. **Introduction to Organic Spectroscopy**. Nova York: Macmillan, 1987. 454 p.
- LOFLIN, W. A. et al. Effect of print layer height on the assessment of 3D-printed models. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v. 156, n. 2, p. 283–289, 2019.
- LUPOI, J.; GJERSING, E.; DAVIS, M. Evaluating lignocellulosic biomass, its derivatives, and downstream products with Raman spectroscopy. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 3, 2015.
- MA, L. et al. A 3D-printed, sensitive, stable, and flexible piezoresistive sensor for health monitoring. **Advanced Engineering Materials**, v. 23, n. 10, p. 2100379, 2021.
- MAINES, E. M. et al. Sustainable advances in SLA/DLP 3D printing materials and processes. **Green Chem.**, The Royal Society of Chemistry, v. 23, p. 6863–6897, 2021.
- MENEZES, B. et al. Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 53, 10 2018.
- MIN, Q. et al. Machine learning based digital twin framework for production optimization in petrochemical industry. **International Journal of Information Management**, v. 49, p. 502–519, 2019.
- MIRANDA, J. et al. Sensing, smart and sustainable technologies for agri-food 4.0. **Computers in Industry**, v. 108, p. 21–36, 2019.
- MITRAKOS, V. et al. Nanocomposite-based microstructured piezoresistive pressure sensors for low-pressure measurement range. **Micromachines**, v. 9, n. 2, 2018.
- MORGAN, J. et al. Industry 4.0 smart reconfigurable manufacturing machines. **Journal of Manufacturing Systems**, v. 59, p. 481–506, 2021.
- MUÑOZ, J. et al. Effect of nozzle diameter on mechanical and geometric performance of 3D printed carbon fibre-reinforced composites manufactured by fused filament fabrication. **Rapid Prototyping Journal**, v. 27, 2021.
- NGUYEN, T. T. et al. Dispersion of denatured carbon nanotubes by using a dimethylformamide solution. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 2, n. 3, p. 035015, aug 2011.
- NIJDAM, J. J.; AGARWAL, D.; SCHON, B. S. An experimental assessment of filament-extrusion models used in slicer software for 3D food-printing applications. **Journal of Food Engineering**, v. 317, p. 110711, 2022.
- OH, W.-C.; KO, W.-B.; ZHANG, F.-J. The functionalization and preparation methods of carbon nanotube-polymer composites: A review. **Elastomers and Composites**, v. 45, n. 2, p. 86–88, 2010.

- PINHEIRO, P. F. P. et al. Thermoelectric effect of buckypaper/copper assembly. **Journal of Nanotechnology**, v. 2019, p. 6, 2019.
- REIS, M. A. L. dos et al. Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling. **AIP Advances**, v. 8, n. 1, 2018.
- RIBEIRO, B. et al. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: A review. **Polímeros**, v. 27, 09 2017.
- RODRIGUES, F. et al. Electrical properties of iodine-doped Cu/f-CNT coated aluminum wires by electrophoresis with copper sulfate solution. **Metals**, v. 12, n. 5, p. 14, 2022.
- RUOFF, R. S.; QIAN, D.; LIU, W. K. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. **Comptes Rendus Physique**, v. 4, n. 9, p. 993–1008, 2003. Dossier: Carbon nanotubes: state of the art and applications.
- SADHYA, S. et al. Development of lab-scale extruder to produce feedstock filament for 3D printing using recycled thermoplastics. **Materials Today: Proceedings**, v. 80, p. 150–155, 2023. 3rd International Congress on Mechanical and Systems Engineering (CAMSE 2022).
- SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.
- SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008. 276 p.
- SAMANI, M. K. et al. Thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 62, p. 40–3, 12 2012.
- SHAIK, Y. P.; SCHUSTER, J.; SHAIK, A. A scientific review on various pellet extruders used in 3D printing FDM processes. **Open Access Library Journal**, v. 23, p. 6863–6897, 2021.
- SHUAIB, M.; MOHAMMED, N.; BURHANUDIN, Z. Optimization of the production of aligned cnts array as the gas sensing element. **Materials Science Forum**, v. 756, p. 156–163, 05 2013.
- SOLOMON, I. J.; SEVELL, P.; GUNASEKARAN, J. A review on the various processing parameters in FDM. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 509–514, 2021. International Conference on Newer Trends and Innovation in Mechanical Engineering: Materials Science.
- SONKAR, P. K.; NARVDESHWAR; GUPTA, P. K. Characteristics of carbon nanotubes and their nanocomposites. In: THOMAS, S.; KALARIKKAL, N.; ABRAHAM, A. R. (Ed.). **Fundamentals and Properties of Multifunctional Nanomaterials**. [S.l.]: Elsevier, 2021, (Micro and Nano Technologies). p. 99–118.
- SWEENEY, C. B. et al. Welding of 3D-printed carbon nanotube polymer composites by locally induced microwave heating. **Science Advances**, v. 3, n. 6, p. e1700262, 2017.
- TANVEER, M. Q. et al. Effect of infill pattern and infill density on mechanical behaviour of FDM 3D printed parts - a current review. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 100–108, 2022. International Conference on Advances in Materials and Mechanical Engineering.

TURKU, I.; KASALA, S.; KÄRKI, T. Characterization of polystyrene wastes as potential extruded feedstock filament for 3D printing. **Recycling**, v. 3, n. 4, p. 57–0, 2018.

WICHMANN, R. L.; EISENBART, B.; GERICKE, K. The direction of industry: A literature review on industry 4.0. **Proceedings of the Design Society: International Conference on Engineering Design**, Cambridge University Press, v. 1, n. 1, p. 2129–2138, 2019.

WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. Second edition. [S.l.]: ChemTec Publishing, 2016. 705 p.

XIANG, D. et al. Effects of non-covalent interactions on the properties of 3D printed flexible piezoresistive strain sensors of conductive polymer composites. **Composite Interfaces**, Taylor & Francis, v. 28, n. 6, p. 577–591, 2021.

XIE, X.-L.; MAI, Y.-W.; ZHOU, X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 49, n. 4, p. 89–112, 2005.

YANG, X.; ZHANG, M. Review of flexible microelectromechanical system sensors and devices. **Nanotechnology and Precision Engineering**, v. 4, n. 2, p. 025001, 2021.

YU, M.-F. et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**, v. 287, n. 5453, p. 637–640, 2000.

ZALLEN, R. A. **The physics of amorphous solids**. Nova York: Wiley, 1983. 318 p.

ZANG, X. et al. Graphene and carbon nanotube (CNT) in MEMS/NEMS applications. **Microelectronic Engineering**, v. 132, p. 192–206, 2015.

ZDROJEK, M. et al. Studies of multiwall carbon nanotubes using raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Solid State Phenomena**, v. 99, p. 265–268, 07 2004.

ZHANG, Y. et al. Cellulose nanocrystals composites with excellent thermal stability and high tensile strength for preparing flexible resistance strain sensors. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 3, p. 100214, 2022.

APÊNDICE A – DADOS SUPLEMENTARES

Este apêndice apresenta os dados suplementares das caracterizações realizadas neste trabalho.

A.1 G-codes utilizados na caracterização elétrica

Este apêndice apresenta o conteúdo dos arquivos .gcode utilizados na caracterização elétrica durante ciclos de pressão.

A.1.1 Ciclos com pressão variável

G-code escrito para caracterização elétrica com 5 ciclos de pressão variável controlados pelo deslocamento do bico da impressora 3D.

```
G91          ; usa distâncias relativas para movimento
G0 E0 Z-5    ; abaixa 5 mm no eixo z
G0 E0 Z-0.2  ; abaixa 0,2 mm
G4 P20000    ; aguarda 20 segundos
G0 E0 Z+0.2  ; sobe 0,2 mm
G4 P20000    ; aguarda 20 segundos
G0 E0 Z-0.4  ; abaixa 0,4 mm
G4 P20000    ; aguarda 20 segundos
G0 E0 Z+0.4  ; sobe 0,4 mm
G4 P20000    ; aguarda 20 segundos
G0 E0 Z-0.6  ; abaixa 0,6 mm
G4 P20000    ; aguarda 20 segundos
G0 E0 Z+0.6  ; sobe 0,6 mm
G4 P20000    ; aguarda 20 segundos
G0 E0 Z-0.8  ; abaixa 0,8 mm
G4 P20000    ; aguarda 20 segundos
G0 E0 Z+0.8  ; sobe 0,8 mm
G4 P20000    ; aguarda 20 segundos
G0 E0 Z-1    ; abaixa 1 mm
G4 P20000    ; aguarda 20 segundos
G0 E0 Z1     ; sobe 1 mm
G4 P20000    ; aguarda 20 segundos
G0 E0 Z5     ; sobe 5 mm
```

A.1.2 Ciclos com pressão constante

G-code escrito para caracterização elétrica com 25 ciclos de pressão constante controlados pelo deslocamento do bico da impressora 3D.

G91 ; usa distâncias relativas para movimento
 G0 E0 Z-5 ; abaixa 5 mm no eixo z
 G0 E0 Z-1 ; abaixa 1 mm
 G4 P20000 ; aguarda 20 segundos
 G0 E0 Z+1 ; sobe 1 mm
 G4 P20000 ; aguarda 20 segundos
 ; os comandos foram repetidos 24 vezes no arquivo utilizado.
 G0 E0 Z5 ; sobe 5 mm

A.2 Caracterização elétrica

Esta seção apresenta os dados suplementares da caracterização elétrica realizada nas amostras nomeadas como CE.

A.2.1 Resistência elétrica em função das camadas de NTCPM-COOH

Tabela 9 – Resistência elétrica das amostras impressas longitudinalmente destinadas à caracterização morfológica por MEV-FEG, medidas antes da pintura e após cada camada.

Amostra	Resistência Elétrica		
	Camada 0	Camada 1	Camada 2
LoV-1	$36,05 \pm 28,20 T\Omega$	$914,25 \pm 7,20 M\Omega$	-
LoV-2	$9,15 \pm 1,59 G\Omega$	$54,22 \pm 1,15 M\Omega$	$147,56 \pm 1,93 M\Omega$
LoV-3	$19,87 \pm 19,23 T\Omega$	$535,55 \pm 110,34 M\Omega$	$99,81 \pm 0,36 M\Omega$
LoV-4	$46,47 \pm 31,57 T\Omega$	$411,26 \pm 11,36 M\Omega$	$47,32 \pm 0,57 M\Omega$
LoV-5	$34,41 \pm 15,69 T\Omega$	$6,20 \pm 0,64 M\Omega$	$148,95 \pm 0,25 M\Omega$
Lo-1	$12,26 \pm 4,06 T\Omega$	$6,77 \pm 0,03 M\Omega$	$547,86 \pm 2,80 M\Omega$

Amostra	Resistência Elétrica		
	Camada 3	Camada 4	Camada 5
LoV-1	-	-	-
LoV-2	-	-	-
LoV-3	$52,25 \pm 0,34 M\Omega$	-	-
LoV-4	$29,72 \pm 1,00 M\Omega$	$12,94 \pm 0,35 M\Omega$	-
LoV-5	$44,12 \pm 0,20 M\Omega$	$30,29 \pm 0,16 M\Omega$	$15,86 \pm 0,14 M\Omega$
Lo-1	$6,65 \pm 0,06 M\Omega$	$1,24 \pm 0,01 M\Omega$	$422,04 \pm 2,04 k\Omega$

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 10 – Resistência elétrica das amostras impressas transversalmente destinadas à caracterização morfológica por MEV-FEG, medidas antes da pintura e após cada camada.

Amostra	Resistência Elétrica		
	Camada 0	Camada 1	Camada 2
TrV-1	$20,08 \pm 6,78 T\Omega$	$1,02 \pm 0,73 T\Omega$	-
TrV-2	$11,82 \pm 3,13 T\Omega$	$72,52 \pm 4,95 G\Omega$	$107,51 \pm 1,01 M\Omega$
TrV-3	$32,81 \pm 13,24 T\Omega$	$101,06 \pm 37,22 G\Omega$	$236,44 \pm 5,95 M\Omega$
TrV-4	$33,13 \pm 13,23 T\Omega$	$4,98 \pm 0,32 G\Omega$	$306,61 \pm 20,80 M\Omega$
TrV-5	$35,63 \pm 10,89 T\Omega$	$19,75 \pm 0,91 G\Omega$	$235,71 \pm 2,15 M\Omega$
Tr-1	$25,73 \pm 7,50 T\Omega$	$19,53 \pm 5,93 T\Omega$	$68,58 \pm 0,12 M\Omega$

Amostra	Resistência Elétrica		
	Camada 3	Camada 4	Camada 5
TrV-1	-	-	-
TrV-2	-	-	-
TrV-3	$75,98 \pm 15,35 M\Omega$	-	-
TrV-4	$67,45 \pm 1,11 M\Omega$	$25,08 \pm 0,57 M\Omega$	-
TrV-5	$63,66 \pm 3,02 M\Omega$	$29,84 \pm 0,31 M\Omega$	$14,35 \pm 1,50 M\Omega$
Tr-1	$9,40 \pm 0,01 M\Omega$	$2,76 \pm 0,01 M\Omega$	$1,25 \pm 0,01 M\Omega$

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 11 – Resistência elétrica das amostras impressas longitudinalmente destinadas à caracterização elétrica, medidas antes da pintura, após cada camada, uma semana após o processo e depois da aplicação da camada extra de ABS e da tinta prata nos terminais das amostras.

Amostra	Resistência Elétrica		
	Camada 0	Camada 1	Camada 2
LoV-1	$1,02 \pm 0,08 T\Omega$	$3,12 \pm 0,01 M\Omega$	$666,25 \pm 0,46 k\Omega$
LoV-2	$899,93 \pm 79,68 G\Omega$	$959,90 \pm 47,72 G\Omega$	$5,38 \pm 0,04 M\Omega$
LoV-3	$910,42 \pm 84,47 G\Omega$	$4,58 \pm 0,01 M\Omega$	$816,04 \pm 0,61 k\Omega$
LoV-4	$870,49 \pm 74,10 G\Omega$	$118,30 \pm 2,06 M\Omega$	$683,24 \pm 0,96 k\Omega$
LoV-5	$973,09 \pm 76,66 G\Omega$	$64,68 \pm 0,17 M\Omega$	$932,49 \pm 5,24 k\Omega$
Lo	$914,89 \pm 60,23 G\Omega$	$3,43 \pm 0,08 G\Omega$	$1,39 \pm 0,01 M\Omega$

Amostra	Resistência Elétrica		
	Camada 3	Camada 4	Camada 5
LoV-1	$376,69 \pm 1,32 k\Omega$	$248,26 \pm 0,14 k\Omega$	$114,41 \pm 0,11 k\Omega$
LoV-2	$617,90 \pm 0,60 k\Omega$	$153,03 \pm 0,03 k\Omega$	$79,40 \pm 0,04 k\Omega$
LoV-3	$320,11 \pm 0,21 k\Omega$	$193,02 \pm 0,17 k\Omega$	$99,46 \pm 0,19 k\Omega$
LoV-4	$537,34 \pm 0,41 k\Omega$	$144,59 \pm 0,08 k\Omega$	$86,56 \pm 0,03 k\Omega$
LoV-5	$291,97 \pm 0,47 k\Omega$	$294,09 \pm 0,05 k\Omega$	$130,05 \pm 0,03 k\Omega$
Lo	$482,41 \pm 0,08 k\Omega$	$138,10 \pm 0,01 k\Omega$	$83,39 \pm 0,03 k\Omega$

Amostra	Resistência Elétrica		
	1 Semana	Camada ABS	Tinta Prata
LoV-1	$79,79 \pm 0,03 k\Omega$	$1,03 \pm 0,01 M\Omega$	$1,04 \pm 0,01 M\Omega$
LoV-2	$58,31 \pm 0,01 k\Omega$	$431,71 \pm 0,07 k\Omega$	$286,64 \pm 0,56 k\Omega$
LoV-3	$83,38 \pm 0,01 k\Omega$	$597,10 \pm 0,15 k\Omega$	$802,71 \pm 1,29 k\Omega$
LoV-4	$69,71 \pm 0,10 k\Omega$	$346,22 \pm 0,09 k\Omega$	$145,03 \pm 0,01 k\Omega$
LoV-5	$117,82 \pm 0,12 k\Omega$	$764,91 \pm 0,13 k\Omega$	$355,31 \pm 0,06 k\Omega$
Lo	$66,83 \pm 0,01 k\Omega$	$546,73 \pm 0,03 k\Omega$	$254,41 \pm 0,03 k\Omega$

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 12 – Resistência elétrica das amostras impressas transversalmente destinadas à caracterização elétrica, medidas antes da pintura, após cada camada, uma semana após o processo e depois da aplicação da camada extra de ABS e da tinta prata nos terminais das amostras.

Amostra	Resistência Elétrica		
	Camada 0	Camada 1	Camada 2
LoV-1	$1,02 \pm 0,10 T\Omega$	$1,28 \pm 0,10 T\Omega$	$5,68 \pm 0,01 M\Omega$
LoV-2	$1,05 \pm 0,09 T\Omega$	$859,58 \pm 702,90 G\Omega$	$3,23 \pm 0,01 M\Omega$
LoV-3	$1,01 \pm 0,09 T\Omega$	$139,11 \pm 2,47 M\Omega$	$1,74 \pm 0,01 M\Omega$
LoV-4	$1,17 \pm 0,14 T\Omega$	$1,06 \pm 0,11 T\Omega$	$208,84 \pm 2,37 M\Omega$
LoV-5	$1,28 \pm 0,12 T\Omega$	$889,82 \pm 61,68 G\Omega$	$97,34 \pm 0,37 M\Omega$
Lo	$1,16 \pm 0,13 T\Omega$	$994,52 \pm 71,91 G\Omega$	$1,29 \pm 0,22 T\Omega$

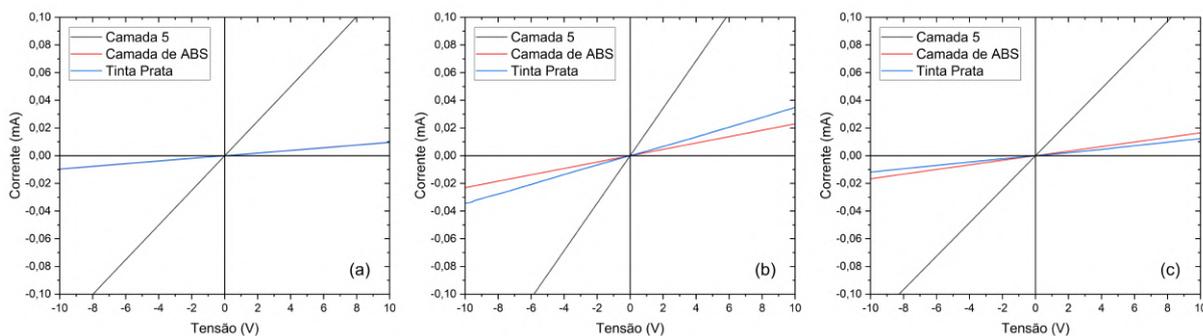
Amostra	Resistência Elétrica		
	Camada 3	Camada 4	Camada 5
LoV-1	$1,72 \pm 0,01 M\Omega$	$281,97 \pm 0,12 k\Omega$	$128,23 \pm 0,05 k\Omega$
LoV-2	$1,16 \pm 0,01 M\Omega$	$316,64 \pm 0,09 k\Omega$	$148,74 \pm 0,03 k\Omega$
LoV-3	$821,64 \pm 0,28 k\Omega$	$244,50 \pm 0,11 k\Omega$	$163,22 \pm 0,03 k\Omega$
LoV-4	$1,04 \pm 0,01 M\Omega$	$643,17 \pm 0,27 k\Omega$	$151,00 \pm 0,01 k\Omega$
LoV-5	$738,26 \pm 0,25 k\Omega$	$296,66 \pm 0,09 k\Omega$	$115,99 \pm 0,01 k\Omega$
Lo	$1,25 \pm 0,01 M\Omega$	$406,93 \pm 0,62 k\Omega$	$156,19 \pm 0,02 k\Omega$

Amostra	Resistência Elétrica		
	1 Semana	Camada ABS	Tinta Prata
LoV-1	$106,24 \pm 0,01 k\Omega$	$588,33 \pm 0,06 k\Omega$	$351,93 \pm 0,32 k\Omega$
LoV-2	$102,42 \pm 0,09 k\Omega$	$565,99 \pm 0,09 k\Omega$	$294,16 \pm 0,04 k\Omega$
LoV-3	$129,49 \pm 0,16 k\Omega$	$910,18 \pm 0,17 k\Omega$	$453,43 \pm 0,03 k\Omega$
LoV-4	$107,48 \pm 0,03 k\Omega$	$837,91 \pm 0,23 k\Omega$	$446,03 \pm 0,14 k\Omega$
LoV-5	$90,67 \pm 0,02 k\Omega$	$658,69 \pm 0,09 k\Omega$	$545,11 \pm 0,59 k\Omega$
Lo	$144,45 \pm 0,04 k\Omega$	$998,97 \pm 0,28 k\Omega$	$722,60 \pm 0,59 k\Omega$

Fonte: Autoria Própria.

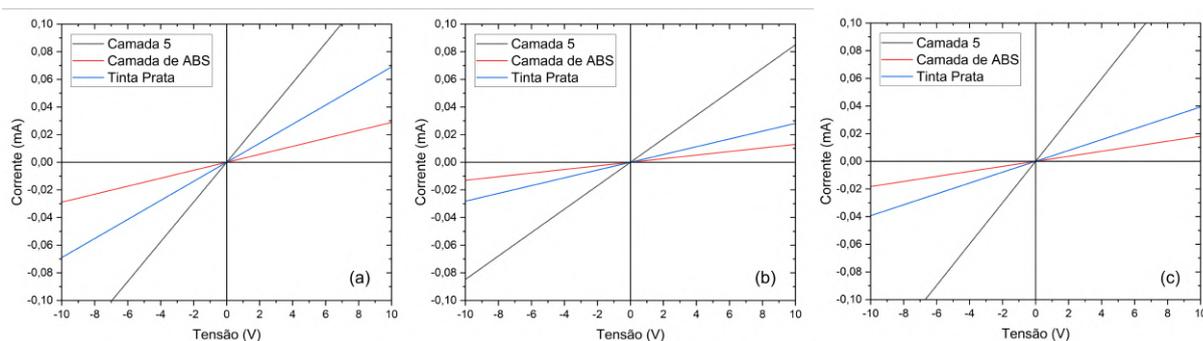
A.2.2 Curvas características corrente-tensão

Figura 58 – Curva corrente-tensão das amostras (a) CE-Lo-1, (b) CE-Lo-2 e (c) CE-Lo-3, após cinco camadas de NTCs, em cinza, após a camada extra de ABS, em vermelho, e a aplicação de tinta prata, em azul.



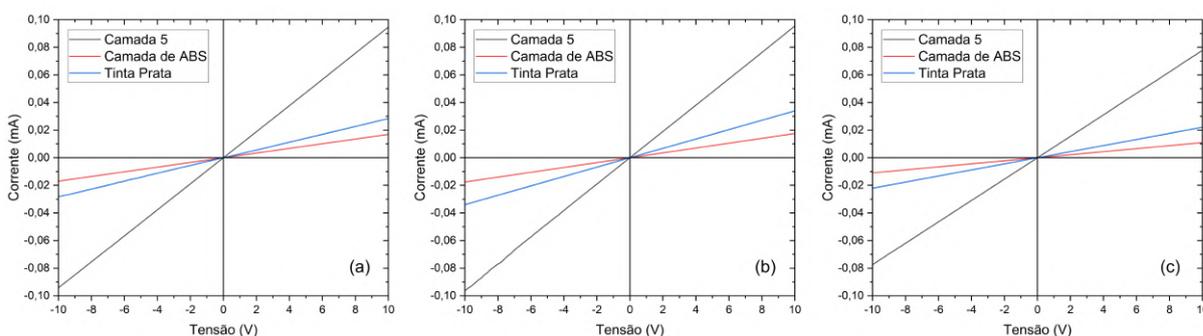
Fonte: Autoria Própria.

Figura 59 – Curva corrente-tensão das amostras (a) CE-LoV-1, (b) CE-LoV-2 e (c) CE-LoV-3, após cinco camadas de NTCs, em cinza, após a camada extra de ABS, em vermelho, e a aplicação de tinta prata, em azul.



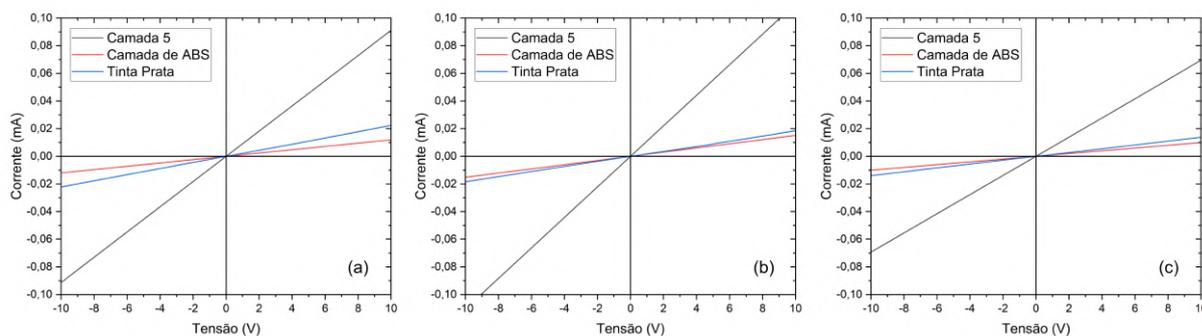
Fonte: Autoria Própria.

Figura 60 – Curva corrente-tensão das amostras (a) CE-Tr-1, (b) CE-Tr-2 e (c) CE-Tr-3, após cinco camadas de NTCs, em cinza, após a camada extra de ABS, em vermelho, e a aplicação de tinta prata, em azul.



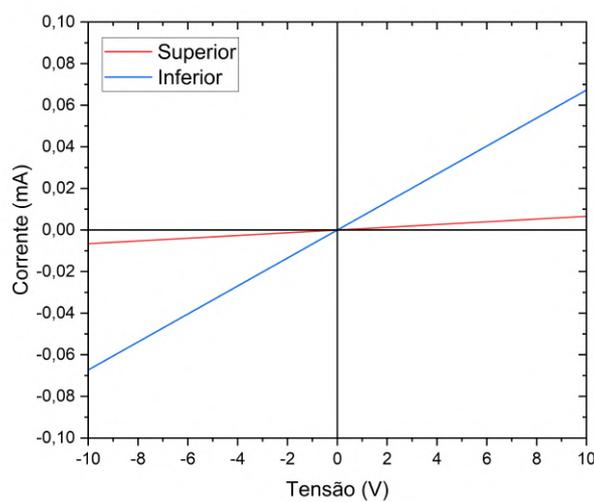
Fonte: Autoria Própria.

Figura 61 – Curva corrente-tensão das amostras (a) CE-Tr-1, (b) CE-Tr-2 e (c) CE-Tr-3, após cinco camadas de NTCs, em cinza, após a camada extra de ABS, em vermelho, e a aplicação de tinta prata, em azul.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 62 – Curva corrente-tensão dos resistores de referência, com resistências elétricas de $148,6223 \pm 0,0072 \text{ k}\Omega$ e $1,5191 \pm 0,0004 \text{ M}\Omega$.



Fonte: Autoria Própria.

A.2.3 Ciclos de carga com pressão variável

Tabela 13 – Resistência elétrica, sensibilidade, tempo de resposta e tempo de recuperação por ciclo de pressão para as amostras dos tipos LoV e Tr.

	LoV-1	LoV-2	LoV-3	Tr-1	Tr-2	Tr-3
R	145,03 $k\Omega$	355,31 $k\Omega$	254,41 $k\Omega$	351,93 $k\Omega$	294,16 $k\Omega$	453,43 $k\Omega$
S_2	0,05%	0,08%	0,10%	0,10%	0,07%	0,04%
t_{res_2}	0,68 s	0,68 s	0,68 s	0,68 s	0,34 s	0,68 s
t_{rec_2}	1,02 s	1,36 s	4,41 s	2,71 s	7,79 s	6,78 s
S_3	0,18%	0,24%	0,26%	0,23%	0,22%	0,11%
t_{res_3}	0,68 s	0,68 s	2,37 s	1,69 s	1,36 s	0,68 s
t_{rec_3}	0,68 s	6,10 s	5,08 s	5,76 s	10,84 s	8,47 s
S_4	0,81%	0,32%	0,47%	0,41%	0,39%	0,21%
t_{res_4}	13,22 s	1,02 s	4,07 s	2,37 s	0,68 s	0,34 s
t_{rec_4}	7,12 s	5,76 s	8,81 s	6,44 s	11,86 s	10,51 s
S_5	1,16%	0,52%	0,56%	0,55%	0,35%	0,34%
t_{res_5}	11,86 s	1,02 s	0,68 s	2,03 s	0,68 s	0,34 s
t_{rec_5}	12,20 s	11,86 s	8,47 s	13,89 s	16,61 s	14,57 s

Fonte: Autoria Própria.

A.2.4 Ciclos de carga com pressão constante

Tabela 14 – Valores médios de sensibilidade, tempo de resposta e tempo de recuperação dos 20 ciclos de carga e descarga com pressão de $363,25 \pm 0,39 \text{ kPa}$.

	LoV-1	LoV-2	LoV-3
\bar{S}	$0,60 \pm 0,03 \%$	$0,40 \pm 0,03 \%$	$0,49 \pm 0,02 \%$
\bar{t}_{res}	$0,74 \pm 0,25 \text{ s}$	$0,66 \pm 0,29 \text{ s}$	$0,68 \pm 0,28 \text{ s}$
\bar{t}_{rec}	$14,86 \pm 0,96 \text{ s}$	$15,35 \pm 2,91 \text{ s}$	$12,29 \pm 1,44 \text{ s}$
	Tr-1	Tr-2	Tr-3
\bar{S}	$0,63 \pm 0,04 \%$	$0,26 \pm 0,03 \%$	$0,24 \pm 0,03 \%$
\bar{t}_{res}	$0,56 \pm 0,27 \text{ s}$	$0,69 \pm 0,29 \text{ s}$	$0,55 \pm 0,29 \text{ s}$
\bar{t}_{rec}	$14,65 \pm 3,09 \text{ s}$	$16,38 \pm 1,41 \text{ s}$	$16,76 \pm 2,53 \text{ s}$

Fonte: Autoria Própria.

A.3 Espectroscopia Raman

Esta seção apresenta os dados suplementares das deconvoluções lorentzianas dos espectros Raman do ABS puro, dos NTCPM-COOH como recebidos e do nanocompósito ABS/NTCPM-COOH.

Tabela 15 – Posição, intensidade e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do ABS Puro com $r^2 = 0,9863$.

Lorentziana	Posição (cm^{-1})	Intensidade (u.a.)	FWHM (cm^{-1})
1	988,52	68,78	8,21
2	1001,39	1249,22	4,57
3	1031,05	212,35	6,78
4	1035,62	80,07	10,36
5	1156,03	60,69	5,70
6	1181,75	67,51	7,89
7	1189,00	33,11	9,97
8	1199,29	85,27	16,89
9	1445,69	69,29	13,59
10	1455,19	39,49	12,05
11	1583,25	76,41	6,34
12	1601,76	190,91	7,01
13	1605,53	48,06	3,59
14	1647,95	18,02	28,02
15	1667,14	30,36	8,20
16	1724,70	29,43	9,88
17	1733,60	32,72	12,32
18	2843,70	62,74	14,46
19	2872,02	43,52	29,98
20	2898,55	66,31	31,12
21	2919,32	115,23	34,00
22	2947,74	127,20	25,71
23	2979,03	38,12	15,87
24	3001,48	48,34	29,98
25	3035,19	46,17	24,06
26	3052,32	82,38	11,74
27	3062,31	135,94	20,60

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 16 – Posição, intensidade e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman dos NTCPM-COOH como recebidos com $r^2 = 0,9992$.

Lorentziana	Posição (cm^{-1})	Intensidade (u.a.)	FWHM (cm^{-1})
D''	1122,67	38,24	87,19
D_{LA}	1190,42	20,39	86,30
D_{E_1}	1265,05	37,31	82,88
D_{E_2}	1321,74	425,66	53,99
D_D	1326,03	941,82	42,30
D_{LO}	1400,68	41,00	100,04
D_{middle}	1493,00	43,06	91,19
G_{ext}	1575,13	789,71	39,04
G_{int}	1602,38	206,44	22,31
D'	1613,21	235,63	19,44
*	2497,15	29,12	202,18
$2D_l$	2627,39	132,12	82,50
$2D_r$	2651,55	262,20	62,04
$D + G$	2901,44	47,13	102,88

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 17 – Posição, intensidade e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do nanocompósito ABS/NTCPM-COOH com $r^2 = 0,9930$, destacando o deslocamento das bandas, com valores positivos indicando *blueshift* e negativos indicando *redshift*.

Lorentziana	Posição (cm^{-1})	Intensidade (u.a.)	FWHM (cm^{-1})	Des. (cm^{-1})
1	-	-	-	-
2	1001,3	707,29	4,62	-0,1
3	1029,77	73,04	5,09	-1,29
4	1033,22	113,83	6,98	-2,41
D''	-	-	-	-
5	1156,55	58,69	1,18	0,52
6	1183,81	51,76	3,88	2,06
D_{LA}	-	-	-	-
7	1193,35	44,94	6,71	4,35
8	1199,15	62,06	7,36	-0,14
D_{E_1}	1297,75	133,19	45,53	32,7
D_{E_2}	1324,39	573,98	33,72	2,64
D_{D_1}	1335,28	485,35	31,12	8,53
D_{D_2}	1356,09	133,23	35,54	-
D_{LO}	1390,75	72,04	51,95	-9,93
9	1447,37	126,35	30,75	1,68
10	-	-	-	-
D_{middle}	1506,73	42,35	79,07	13,72
$G_{BWF-like}$	1565,44	126,82	37,53	-
11	1583,11	45,13	3,23	-0,14
G_{ext}	1583,23	330,08	23,65	8,1
12	1601,29	95,22	0,58	-0,47
G_{int}	1602,3	346,44	14,59	-0,08
13	-	-	-	-
D'	1618,12	196,34	17,93	4,92
14	-	-	-	-
15	-	-	-	-
16	1725,83	19,24	6,76	1,13
17	1734,36	26,04	12,34	0,77
*	-	-	-	-
$2D_t$	2650,47	124,87	89,35	23,08
$2D_r$	2703,69	72,43	64,14	52,13

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 17 – Continuação.

Lorentziana	Posição (cm^{-1})	Intensidade (u.a.)	FWHM (cm^{-1})	Des. (cm^{-1})
18	2844,85	45,87	14,1	1,14
19	2872,05	34,5	26,77	0,03
20	2896,61	49,13	29,11	-1,94
$D+G$	-	-	-	-
21	2917,32	109,12	33,76	-2
22	2946,8	111,5	29,31	-0,94
23	2979,99	23,87	14,9	0,96
24	3000,54	25,13	22,54	-0,94
25	3034,06	27,94	15,36	-1,13
26	3052,76	81,18	12,98	0,44
27	3062,75	79,14	16,79	0,44

Fonte: Autoria Própria.

APÊNDICE B – PEDIDO DE PATENTE



11/05/2023 870230039645
18:00

29409161961418664

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2023 009105 9

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 34621748000123

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Av. Augusto Correa n. 1 Cidade Universitaria José da Silveira Netto,
Guamá

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 66075-110

País: Brasil

Telefone: (91) 3201-8314

Fax: (91) 3201-8022

Email: spi@ufpa.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): SENSOR DE PRESSÃO PIEZORRESISTIVO
Resumo: SENSOR DE PRESSÃO PIEZORRESISTIVO NANOESTRUTURADO E PROCESSO PARA SUA OBTENÇÃO.
E PROCESSO PARA SUA OBTENÇÃO.

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 11/05/2023 às 18:00, Petição 870230039645

APÊNDICE C – MODELO CONCEITUAL

Figura 63 – Aplicabilidade do (a) dispositivo produzido apresentados como modelos conceituais de uma (b) célula de carga em uma esteira de produção, (c) de uma célula de carga inteligente portátil e (d) sensores de resposta tátil em uma mão robótica.

