



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



LEANDRO JOSÉ SENA SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE TERMOSENSORES NANOESTRUTURADOS
IMPRESSOS EM 3D**

ANANINDEUA
2023

LEANDRO JOSÉ SENA SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE TERMOSENSORES NANOESTRUTURADOS
IMPRESSOS 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(a) em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(a): Dr. Prof. 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)**

S237d Santos, Leandro José Sena.
Desenvolvimento de termosensores nanoestruturados impressos
em 3D / Leandro José Sena Santos. — 2023.
96 f. : il. color.

Orientador(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. Termosensor. 2. Nanotubos de Carbono. 3. Poli (ácido
lático). 4. Nanocompósito. I. Título.

CDD 620.11



“DESENVOLVIMENTO DE TERMOSENSORES NANOESTRUTURADOS IMPRESSOS EM 3D”

Leandro José Sena Santos

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. Marcos Allan Leite dos Reis
Orientador – PPGCEM/UFPA

MEMBROS:

Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto
Examinador Interno – PPGCEM/UFPA

Prof^a. Dr^a. Rosa Elvira Correa Pabón
Examinadora Externa – ITV

Dedico este trabalho a minha família (pai, mãe, irmão, irmãs e namorada) que são minha base.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele, nada seria possível e alcançável.

À minha família, que é a minha base, em especial aos meus pais, Tomé e Ivete, assim como aos meus demais familiares e namorada, por seu constante incentivo e suporte em minha trajetória acadêmica.

Ao meu estimado orientador, Prof. Dr. Marcos Allan, expresso minha profunda gratidão pelo amplo conhecimento compartilhado, confiança e apoio afetuoso ao longo desses anos de convívio. É por meio das inúmeras oportunidades proporcionadas por você que consegui alcançar esta etapa. Muito obrigado!

Aos amigos do PPGCEM, Luciano Quaresma, Dhonata Oliveira, Pedro Paulo, Dra. Kelly Costa, que também integram a equipe do LabNano3D juntamente com Adrya Cordeiro, Drs. Mário Edson. Agradeço por toda ajuda, amizade, incentivo, troca de ideias e conhecimento.

Agradeço imensamente à minha amiga e parceira de pesquisa do LabNano3D, Ma. Paula Fabíola, por toda a atenção e apoio prestados ao longo da execução deste trabalho.

Agradeço aos Laboratórios LABNANO 3D - Campus de Belém, assim como aos demais laboratórios da UFPA, LABNANO-AMAZON, e LEVAP, pelo valioso auxílio nas caracterizações realizadas ao longo deste trabalho.

À UFAC pela colaboração ao ceder os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho e ao FINEP e MDR pelo suporte financeiro fornecido a esta pesquisa.

Por fim, expresso minha gratidão ao PPGCEM (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), ao corpo docente por todo o conhecimento compartilhado, aos meus colegas de turma e a todos os profissionais desta instituição pelo trabalho dedicado ao longo dessa jornada acadêmica.

*"A imaginação vai além dos limites
da realidade e nos permite explorar
o desconhecido."*

(CARL SAGAN)

RESUMO

O mercado de sensores de temperatura e outros correlacionados, tem crescido nos últimos anos, estima-se que terá um crescimento anual de 11% ao ano entre 2019 até 2026, e isso tem despertado o interesse por estudos com o foco em nanosensores alternativos que possuem uma melhor portabilidade, sustentabilidade e podendo ser uma das soluções para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Assim, este trabalho apresenta o desenvolvimento de quatro sensores baseados em Poli (ácido láctico) - PLA e Nanotubos de Carbono - NTCs, produzido por manufatura aditiva, destinados ao monitoramento de temperatura corpórea (35 a 45°C) e temperaturas de câmaras frias (5°C até -40°C), para uma área ativa de 15cm². Um desses sensores foi desenvolvido apenas em PLA como amostra controle e os demais foram nanoestruturados pela adição de dois tipos de tintas distintas, contendo NTCs. A síntese destes foi realizada por Impressão 3D pela tecnologia *Fused deposition modeling* (FDM), além de adotar um método de síntese para cada um. E, por meio de caracterizações morfológicas, vibracionais e elétricas, os dispositivos/sensores apresentaram respostas termorresistivas e termoelétricas para variação de temperatura submetidos. Nesse caso, a morfologia analisada por microscopia eletrônica e a espectroscopia vibracional Raman obtida das amostras do nanocompósito mostraram a incorporação de NTCs na matriz de PLA, bem como seus espectros vibracionais obtidos com assinaturas características dos materiais utilizados. Apresentaram um coeficiente Seebeck em 1,33μV/K sob gradientes de temperatura de 300K, além de apresentar uma resposta de máxima de -4,35± 0,15% para aproximadamente 45°C, para análise termorresistiva. Assim, tais dispositivos desenvolvidos apresentaram comportamento de termistores e termopares, sendo uma alternativa promissora para implementação em câmaras frias e sistemas de *Home Health*.

Palavras-chave: Nanocompósito, PLA, NTCs, Termoeletricidade, Termorresistência.

ABSTRACT

The market for temperature sensors and other related devices has grown significantly in recent years. It is estimated that there will be an annual growth rate of 11% between 2019 and 2026. This growth has sparked interest in studies focusing on alternative nanosensors that offer better portability, sustainability, and may contribute to achieving the Sustainable Development Goals (SDGs). This work presents the development of four sensors based on Poly (lactic acid) - PLA and Carbon Nanotubes - CNTs, produced using additive manufacturing. These sensors are designed for monitoring body temperature (35 to 45°C) and cold room temperatures (5°C to -40°C), covering an active area of 15cm². One of these sensors was developed using only PLA as a control sample, while the others were nanostructured by adding two different types of inks containing CNTs. The synthesis of these sensors was performed through 3D printing using Fused Deposition Modeling (FDM) technology, with a specific synthesis method for each sensor. Through morphological, vibrational, and electrical characterizations, the devices/sensors exhibited thermoresistive and thermoelectric responses to temperature variations. Electronic microscopy and vibrational Raman spectroscopy analyses of the nanocomposite samples revealed the successful incorporation of CNTs into the PLA matrix, as evident from their characteristic vibrational spectra. The sensors demonstrated a Seebeck coefficient of 1.33μV/K under temperature gradients of 300K, and a maximum thermoresistive response of -4.35± 0.15% at approximately 45°C. Thus, such developed devices exhibited the behavior of thermistors and thermocouples, making them a promising alternative for implementation in cold rooms and Home Health systems.

Keywords: Nanocomposite, PLA, CNT, Thermoelectricity, Thermoresistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formas alotrópicas do Carbono.	9
Figura 2 - Estrutura da rede hexagonal 2D do grafeno e classificação dos tipos de nanotubos de carbono: armchair, chiral e zigzag.	11
Figura 3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Nanotubos de Carbono: Em (A) são os formados por parede simples, (B) os de parede dupla, em (C) os de parede múltipla e em (D) se tem a ilustração de uma folha de grafeno se tornando um cilindro.	11
Figura 4 - Ilustração do funcionamento de um impressora 3D FDM.	14
Figura 5 - Estrutura do Poli ácido Lático -PLA.	16
Figura 6 - Espectroscopia Raman de Nanotubo de Carbono.	19
Figura 7 - Espectros Raman de amostras usando PLA e PBAT - Poli (butileno adipato-co-tereftalato) constituindo blendas com assinaturas específicas.	20
Figura 8 – Ilustração do Efeito Seebeck: para um material condutor de elétrons em (A) e para um junção bimetálica em (B).	22
Figura 9 - Modelagem 3D do sensor com suas dimensões e estrutura projetada utilizando o software SolidWorks. Estrutura da base do sensor em (A) perspectiva e (B) vista superior. Formato e composição da serpentina em (C) vista superior e (D) perspectiva.	25
Figura 10 - Processo de fabricação dos sensores A1, A2, A3 e A4.	27
Figura 11 - Filamento de PLA transparente (Natural Transparer) 3D Fila, com ampliação no modelo ao lado.	28
Figura 12 - Processo de Produção da tinta à base de NTCs.	28
Figura 13 - Processo de Produção da tinta à base de PLA/NTCs.	29
Figura 14 - Ilustração da metodologia de revestimento do filamento por pintura Imersiva Invertida.	30
Figura 15 - Ilustração da metodologia de revestimento utilizando pintura por Aerógrafo.	31
Figura 16 - Espectrômetro Raman modelo LabRAM HR Evolution.	32
Figura 17 - Ilustração esquemática da configuração experimental do teste termorresistivo para temperaturas positivas.	33
Figura 18 - Ilustração esquemática da configuração experimental do teste termorresistivo para temperaturas negativas.	34
Figura 19 - Ilustração esquemática da configuração experimental do teste termoelétrico dos sensores nanoestruturados.	35

Figura 20 - Sensor Nanoestruturado A3 (PLA/NTCs@PLA/NTCs) impresso em PLA/NTCs e revestido com tinta de PLA/NTCs por imersão.....	36
Figura 21 - Sensores 3D produzidos: A1 (PLA); A2 (PLA@PLA/NTCs); A3 (PLA/NTCs@PLA/NTCs) e A4 (PLA@NTCs).	37
Figura 22 – Resultado da segunda camada de aplicação de tinta PLA/NTCs no sensor A3...	37
Figura 23 - Micrografias SEM do sensor de PLA (A1), com distâncias de trabalho de (A) 11,63mm e (B) 9,85mm e, ampliações de 8.130× e 306×, respectivamente.	39
Figura 24 - Micrografias SEM do sensor nanoestruturado A2 (PLA@PLA/NTCs), com distâncias de trabalho de (A) 10,72mm e (B) 11,04mm e, ampliações de 151× e 18.300×, respectivamente.	40
Figura 25 - Micrografias SEM do sensor nanoestruturado A3 (PLA/NTCs@PLA/NTCs), com distâncias de trabalho de (A) 9,06mm e (B) 9,41mm em (B) e, ampliações de 8.270× e 115×, respectivamente.	41
Figura 26 - Micrografias SEM do sensor nanoestruturado A4 (PLA@NTCs), com distâncias de trabalho de (A) 9,95mm e (B) 9,44mm, e, ampliações de 7.920× e 92.300×, respectivamente.	42
Figura 27 - Comparação dos espectros Raman de: NTCs (como recebidos) e sensores A1, A2, A3.....	43
Figura 28 - Espectro Raman dos NTCs (como recebidos) em três regiões distintas.....	44
Figura 29 - Espectro Raman do sensor de PLA (A1) em três regiões distintas da amostra. ...	45
Figura 30 - Espectro Raman do sensor de PLA@PLA/NTCs (A2) em três regiões distintas da amostra.....	46
Figura 31 - Espectro Raman do sensor de PLA/NTCs@PLA/NTCs (A3) em três regiões distintas da amostra.....	47
Figura 32 - Em (A) tem a curva $I \times V$ dos sensores A1, A2, A3 e A4, no intervalo de -10V a 10V, em temperatura ambiente e em (B) se tem uma ampliação da curva em (A).	48
Figura 33 - Resistência elétrica de amostras A4 em função das camadas de pintura via aerógrafo pelos métodos linear e zigue-zague. As linhas pontilhadas indicam os pontos de percolação de cada amostra.	50
Figura 34 - Respostas termorresistivas do sensor A1 para um total de 12 ciclos de aquecimento/resfriamento na faixa de 35 a 45°C.	51
Figura 35 - Respostas termorresistivas do sensor A2 para um total de 12 ciclos de aquecimento/resfriamento na faixa de 35 a 45°C.	53

Figura 36 - Respostas termorresistivas do sensor A3 para um total de 3 ciclos de aquecimento/resfriamento na faixa de 35 a 45°C.	54
Figura 37 - Respostas termorresistivas do sensor A4 para um total de 12 ciclos de aquecimento/resfriamento na faixa de 35 a 45°C.	56
Figura 38 – Ciclo de resfriamento e aquecimento do sensor A1.	59
Figura 39 - (A) Ciclo de resfriamento e aquecimento do sensor A2. (B) Resistência elétrica em função da temperatura.	60
Figura 40 - Ajustes exponenciais dos estágios (A) III e (B) IV do sensor A2 durante o resfriamento.	60
Figura 41 - Ajustes exponenciais dos estágios (A) V e (B) VI do sensor A2 durante o aquecimento.	60
Figura 42 - (A) Ciclo de resfriamento e aquecimento do sensor A4. (B) Resistência elétrica em função da temperatura.	61
Figura 43 - (A) Ajuste linear do estágio II do sensor A2 durante o resfriamento. (B) Ajuste polinomial de 2ª ordem do estágio IV do sensor A2 durante o aquecimento.	62
Figura 44 - Resposta termoelétrica do sensor A3. (A) Termovoltagem e potência termoelétrica em função da temperatura no lado quente. (B) Termovoltagem e potência termoelétrica em função do gradiente de temperatura.	63
Figura 45 - Resposta termoelétrica do sensor A4. (A) Termovoltagem e potência termoelétrica em função da temperatura no lado quente. (B) Termovoltagem e potência termoelétrica em função do gradiente de temperatura.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resposta, tempo de resposta e tempo de recuperação para três ciclos do teste 1 de aquecimento e resfriamento de A2.	54
Tabela 2 - Resposta, tempo de resposta e tempo de recuperação para três ciclos do teste 1 de aquecimento e resfriamento de A3.	55
Tabela 3 – Resposta, tempo de resposta e tempo de recuperação para três ciclos do teste 1 de aquecimento e resfriamento de A4.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PLA	Poli(ácido lático)
C	Carbono
CVD	Chemical Vapor Deposition
FDM	Modelagem por Fusão e Deposição/ Fused Deposition Modeling
FEG	Field Emission Gun
CNTP	Condições Normais De Temperatura E Pressão
IC	Chips impressos
IoT	Internet das Coisas
LABNANO3D	Laboratório de Nanoestruturação 3D
LEVAP	Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões
MET	Microscopia eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MI	Materiais Inteligentes
MPII	Método de Pintura Imersiva Invertida
NTCs	Nanotubos de carbono
NTCPDs	Nanotubo de carbono de Parede Dupla
NTCPMs	Nanotubo de carbono de Parede Múltiplas
NTCPS	Nanotubo de carbono de Parede Simples
UFPA	Universidade Federal do Pará

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau celsius
cm	Centímetro
cm ²	Centímetro quadrado
Cm ³	Centímetros cúbicos
h	Horas
Hz	Hertz
α	Efeito Seebeck
K	Kelvin
kg	Quilograma
kV	Quilovolt
m	Metros
mA	Miliamperes
ml	Mililitro
mm	Milímetros
mV	Milivolt
mV/K	Milivolt por kelvin
μ V/K	Microvolt por kelvin
mW	Miliwatts
nm	Nanômetros
s	Segundos
V	Volt
W	Watt
ΔT	Gradiente de temperatura
ΔV	Diferença de Potencial
μ m	Micrômetros
Ω	Ohm
S/cm	Siemens por centímetro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 - Justificativa.....	3
1.2 - Objetivos	7
1.1.1 - Objetivo geral.....	7
1.1.2 - Objetivos específicos	7
1.3 - Organização do Trabalho.....	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 - Nanotubos de Carbono	9
2.1.1 - Estrutura Geométrica.....	10
2.1.2 - Propriedades elétricas e térmicas.....	12
2.2 – Impressão 3D	13
2.3 - Poli (Ácido Lático) – PLA.....	15
2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura	17
2.5 – Espectroscopia Raman.....	17
2.6 - Efeito Seebeck.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 - Modelagem e parâmetros para impressão 3D	24
3.2 - Manufatura dos sensores.....	25
3.2.1 - Produção das tintas baseadas em NTCs e PLA/NTCs.....	28
3.2.2 - Método da Pintura Imersiva Invertida (MPII)	29
3.2.3 - Método de Pintura por Aerógrafo.	30
3.3 - Caracterizações dos sensores	31
3.3.1 - Caracterização Morfológica - MEV.....	31
3.3.2 - Caracterização vibracional – Raman	32
3.3.3 - Caracterização elétrica	32
3.3.4 - Caracterização termorresistiva	33
3.3.5 - Caracterização termoeétrica	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 - Sensores 3D manufaturados.....	36
4.2 - Morfologia microestrutural dos sensores.....	38

4.3 - Espectros Raman.....	43
4.3.1 - Espectro Raman dos NTCs como recebidos.....	44
4.3.2 - Espectro Raman do sensor A1.....	45
4.3.3 - Espectro Raman do sensor A2.....	46
4.3.4 - Espectro Raman do sensor A3.....	47
4.4 - Curvas $I \times V$.....	48
4.5 - Curva de percolação do sensor A4	49
4.6 - Respostas termorresistivas para temperaturas positivas	51
4.6.1 - Sensor A1	51
4.6.2 - Sensor A2	52
4.6.3 - Sensor A3	54
4.6.4 - Sensor A4	55
4.7 - Respostas termorresistivas para temperaturas negativas	57
4.7.1 - Sensor A1	58
4.7.2 - Sensor A2	59
4.7.3 - Sensor A4.....	61
4.8 - Resposta termoelétrica dos sensores A3 e A4	62
4.9 - Dispositivo conceitual.....	65
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	66
5.1 - Trabalhos futuros.....	66
REFERÊNCIAS.....	68
APÊNDICE A - FLUXOGRAMA DO PROJETO PRELIMINAR	78
APÊNDICE B - IMPRESSORA 3D STELLA 3 LITE	79
APÊNDICE C - FIXAÇÃO DE SERPENTINA PARA PINTURA VIA AERÓGRAFO	80
APÊNDICE D - ESTRUTURA DO SENSOR EM FORMATO DE SERPENTINA E SUA BASE.....	81
APÊNDICE E - IMAGEM CONCEITUAL DO DISPOSITIVO DESENVOLVIDO EM UM “IoT”	82

1 INTRODUÇÃO

Os avanços na nanotecnologia têm proporcionado o desenvolvimento de materiais nanoestruturados com propriedades promissoras, como as elétricas. Segundo Sanati et al. (2018), em um nanocompósito de polivinilideno e Nanotubos de Carbono (NTCs) foi possível investigar respostas piezoresistivas e piezoelétricas para tal material submetido a uma deformação externa, resultando em uma boa sensibilidade para uma baixa deformação de 8 μ strain, usando a tecnologia de strain gauge. E com isso, impulsionando o campo dos sensores para novos patamares de sensibilidade e seletividade.

Os nanotubos de carbono têm recebido crescente atenção devido as suas características, propriedades mecânicas, elétricas e sensitivas, de acordo com Zhang et al. (2023). Assim, a utilização dessas nanoestruturas é possível obter sensores que desempenham um papel fundamental em diversas áreas, como a indústria, a medicina e a pesquisa científica. Para os sensores comercializados pelo mundo, os de temperatura correspondem a quase 80% do mercado e representam um setor promissor tanto para as tecnologias já existentes como para novas pesquisas em nanotecnologia, pois promovem maior portabilidade e inclusive a inserção de materiais sustentáveis, o que para Monea et al. (2019) conseguiu destacar o potencial sensitivo dos NTCs em diferentes projetos para a medição de temperatura.

O desenvolvimento de sensores baseados em nanotubos de carbono já contribui em diversos segmentos, tais como: biomedicina, monitoramento ambiental, indústria entre outros, de acordo com Norizan et al. (2020). Como por exemplo: Monea et al.(2019) investigou diferentes projetos em arquiteturas distintas (filmes finos, impressão, pulverização e etc.), considerando uma faixa aproximada de 0 a 100°C, os sensores apresentaram ótimos resultados para monitoramento térmico.

A evolução da Internet das Coisas (IoT, do inglês *Internet of Things*) tem impulsionado o desenvolvimento de sensores nanoestruturados juntamente com tecnologias de inteligência impressa para aplicações interativas e conectadas. O estudo realizado por Moinudeen et al. (2017) analisou o potencial dos nanomateriais e das tecnologias de inteligência impressa na área de IoT, destacando a perspectiva promissora de utilizar nanoestruturas, como nanofios e nanotubos, na fabricação de sensores inteligentes e de baixo consumo de energia. Esses sensores nanoestruturados têm o potencial de serem integrados aos dispositivos inteligentes, permitindo a coleta e a transmissão de dados em tempo real, proporcionando um alto nível de automação e conectividade em aplicações da IoT.

Outra área de pesquisa promissora envolvendo sensores nanoestruturados é o efeito termoelétrico. Pinheiro et al. (2019) investigaram o efeito termoelétrico da montagem de *buckypaper*/cobre. O *buckypaper* é um filme poroso composto por nanotubos de carbono alinhados ou aglomerados dependendo da técnica de produção. O estudo demonstrou a capacidade do *buckypaper* de converter diferenças de temperatura em energia elétrica, abrindo caminho para a aplicação de sensores termoelétricos em diversas áreas, incluindo monitoramento de temperatura e sistemas de energia autossuficientes. Essa abordagem inovadora apresenta potencial para a criação de sensores compactos, eficientes e de baixo custo, impulsionando ainda mais o campo dos sensores nanoestruturados.

É evidente a crescente atuação de dispositivos sensitivos baseados em NTCs principalmente por eles apresentarem vantagens aos produtos convencionais. Para Maheswaran et al. (2022), Os nanotubos de carbono apresentam um baixo consumo de energia, além de apresentar uma tamanho reduzido. Em uma aplicação para emissão de campo (utilizado em Microscopia eletrônica de varredura, monitores de tela plana, transistores, entre outros) os NTCs apresentaram um uso de apenas 6% da corrente em relação as pontas de emissão de produtos convencionais. Segundo Ahammad et al. (2009), que investigou sensores eletroquímicos baseados em nanotubos de carbono, evidenciou que (por meio da técnica de voltametria) para detecção de dopamina foi apresentado um ótimo limite de detecção e a vantagem de não sofrer interferências de ácido úrico e ascórbico durante as medições, as quais ocorrem com os sensores convencionais.

E também, Pinheiro et al. (2019) adotou uma configuração em formato de capacitor sanduíche baseado em nanotubos de carbono de parede múltiplas (NTCPMs) funcionalizados, a qual forneceu potência termoelétrica (α) de 26,33mV/K para um gradiente de temperatura (ΔT) de 3,0K, sendo possível identificar um padrão linear: em que se constatou um aumento de tensão com a diminuição da distância do sensor até a fonte de calor, evidenciando um possível dispositivo sensitivo às variações de temperatura e podendo assim ser adaptado como uma ferramenta em potencial a ser implantado na detecção de focos de incêndios. Portanto, evidenciado a aplicabilidade dessa configuração como sensor de temperatura.

Uma outra área do conhecimento que também desperta interesse é a Impressão 3D. Esta tecnologia tem se destacado como uma ferramenta promissora na ciência, pois, de acordo com Shahrubudin, Lee e Ramlan (2019), a capacidade de criar objetos tridimensionais a partir de modelos digitais oferece novas possibilidades de fabricação e prototipagem. A impressão 3D permite a produção de peças complexas, personalizadas e até mesmo estruturas com materiais avançados, contribuindo para avanços significativos em áreas como medicina, engenharia,

arquitetura e muitas outras. É evidente que o processo de manufatura aditiva ou impressão 3D já vem sendo implementado como suporte e/ou componente principal de novos tipos de sensores. Um estudo promovido por Salcedo et al. (2021), por exemplo, empregou PLA (ácido láctico) com NTCPMs na produção de uma peça para suporte em interfaces de fixação ortopédica - considerando artroplastia total do quadril e joelho - sendo uma excelente ferramenta médica, que poderá prevenir, auxiliar e corrigir determinadas doenças, além da vantagem de ter baixos efeitos colaterais causados pela inserção de um novo material, biocompatível e biodegradável, no organismo.

Além da prototipagem rápida, o processo de impressão 3D fornece também a possibilidade de personalização do material para se adequar ao propósito desejado, sendo possível integrar componentes impressos a circuitos integrados de silício e direcionar para uma função alvo pretendida, podendo este ter uma melhor miniaturização com funções robustas antes inimagináveis, de acordo com Ota et al. (2016). A pesquisa de Yang et al. (2017) desenvolveu um equipamento tecnológico em formato de uma luva, o qual possibilita a verificação de temperatura durante o uso, com aquecimento configurado e planejado, podendo ainda ser um elo de ligação com possíveis tratamentos terapêuticos e ajudar no processo de cicatrização e administração de fármacos tem sido desenvolvido.

1.1 - Justificativa

Segundo Tsolakis et al. (2019), a procura pela melhoria da eficiência nas produções agrícolas, o aumento da demanda global por alimentos e a crescente preocupação pelo uso racional dos recursos naturais também tem despertado o interesse por trabalhos voltados a sistemas de monitoramento automatizados e inteligentes, que fornecem uma maior tomada de decisão aos sistemas agrícolas, bem como um maior fomento na luta pela sustentabilidade. Arelado a isso, a cadeia produtiva agrícola brasileira tem somado aproximadamente 5,9% no PIB (Produto Interno Bruto) e isso representa o quão relacionado este segmento está na economia de mercado. Assim, pesquisas tecnológicas que trazem inovação e melhorias para os produtos agroindustriais se fazem necessárias e isso tem grande impacto principalmente em sistemas de monitoramento de câmaras frias e sua cadeia de suprimentos (EMBRAPA, 2022).

Além disso, por meio do uso de tecnologias avançadas, como inteligência artificial (IA) e Internet das Coisas (IoT), é possível coletar e analisar uma vasta quantidade de dados em tempo real, proporcionando informações valiosas para a tomada de decisões agrícolas. A automação e a digitalização permitem o monitoramento contínuo de variáveis essenciais, como

umidade do solo, temperatura, umidade do ar e crescimento das plantas, permitindo uma gestão mais precisa e eficiente dos recursos agrícolas. Além disso, a aplicação de algoritmos de IA permite a identificação de padrões e tendências, contribuindo para a previsão de pragas, doenças e condições climáticas adversas. Essas tecnologias possibilitam o ajuste personalizado de práticas agrícolas, resultando em melhorias na produtividade, otimização do uso de insumos e redução de impactos ambientais. Subeesh e Mehta (2021) destacaram a relevância do uso da automação e da digitalização na agricultura, ressaltando os benefícios do emprego da IA e da IoT para o avanço e a eficiência do setor agrícola.

Seguindo nesse mesmo viés, o desenvolvimento de pesquisas em sensores baseados em NTCs tem apresentado excelentes resultados. Monea et al. (2019) desenvolveu dispositivos resistivos, baseados em NTCs, submetidos a diferentes cenários, desde criogênicos até temperaturas elevadas, apresentam alta variação de resistência no intervalo de $-263,15$ a $26,85^{\circ}\text{C}$, demonstrando respostas significativas ao gradiente de temperaturas empregado. Com isso, é notório o avanço desses dispositivos sensíveis e o seu grande potencial de uso. O estudo de Pinheiro et al. (2019) desenvolveu termocélulas baseadas em nanotubos de carbono em que se monitorou no intervalo de 26 a 63°C por meio do efeito Seebeck, que podem ser empregadas em monitoramento ambiental.

A utilização de câmaras frias é fundamental para o armazenamento adequado de alimentos, garantindo a preservação de sua qualidade e segurança. Estudos como o de Ramírez-Faz et al. (2020) destacam a importância da monitorização da temperatura em câmaras frias. Por meio de tecnologias de IoT (Internet of Things) e hardware/software de código aberto, é possível realizar um acompanhamento contínuo e preciso da temperatura. Assim, além de propiciar a competência em postergar possíveis processos de deterioração enzimáticos e outros que podem influenciar na integridade de alimentos, ter o controle de armazenamento promove maior qualidade final deste produto.

A faixa de temperatura recomendada para alimentos em câmaras frias deve levar em consideração as características específicas de cada produto. Como por exemplo, segundo Pessoa et al. (2007), a temperatura recomendada para o armazenamento do fruto açaí varia de -18°C a -15°C para evitar alterações significativas em sua qualidade e propriedades. Entre elas se destacam, as antocianinas que são compostos bioativos presentes no fruto e a influência de altas temperaturas podem levar à degradação e perda desses compostos, resultando em alterações na cor e na qualidade do açaí. As vitaminas, especialmente as vitaminas C e E, são sensíveis ao calor, luz e oxigênio, e sua degradação pode ocorrer durante o armazenamento inadequado.

Por outro lado, temperaturas muito baixas também podem afetar a estabilidade das antocianinas. Portanto, é crucial encontrar um equilíbrio nas faixas de temperatura utilizadas nas câmaras frias para garantir a manutenção das características desejáveis do açaí. Ácidos graxos benéficos e essenciais à saúde, como os ácidos ômega-3 e ômega-6, requerem também controle de temperatura adequado para evitar sua deterioração. Estudos, como o realizado por Walecka-Zacharska et al. (2019), demonstraram que temperaturas inadequadas de armazenamento de alimentos podem impactar a estabilidade desses ácidos graxos, comprometendo sua qualidade e propriedades benéficas para a saúde. A monitorização contínua da temperatura, conforme mencionado por Ramírez-Faz et al. (2020), pode auxiliar no controle adequado dessas condições, evitando oscilações indesejáveis. Além disso, a implementação de sensores de temperatura confiáveis e precisos, como usando uma placa de desenvolvimento ESP32 (com um sensor de temperatura DS18B20) mencionado por Budijono et al. (2021), pode fornecer dados em tempo real para monitorar e controlar a temperatura dentro das câmaras frias. E , com isso, fornecendo uma estrutura voltada e configurada para atender os requisitos necessários para uma melhor preservação de alimentos, podendo até ser utilizados para realizar o transporte do mesmo em veículos com câmaras frias, fazendo o traslado da mercadoria sem perder sua qualidade.

Além disso, a regulação da temperatura corporal é um processo essencial para o bom funcionamento do organismo humano. A manutenção da temperatura dentro de uma faixa adequada é crucial para o funcionamento adequado das células, enzimas e sistemas fisiológicos. O controle preciso da temperatura é fundamental para garantir a homeostase térmica e prevenir danos ao organismo. A temperatura corporal influencia uma variedade de processos metabólicos, incluindo o funcionamento do sistema imunológico, a velocidade das reações químicas e o metabolismo celular. Alterações significativas na temperatura corporal podem ter consequências graves para a saúde, como hipotermia ou hipertermia, que podem levar a disfunções orgânicas, danos cerebrais e até mesmo a morte. Portanto, o monitoramento e o controle da temperatura humana são fundamentais para garantir o bem-estar e a saúde (KUHT; FARMERY, 2014).

Do mesmo modo, a temperatura corpórea elevada pode ser um indicativo de uma gama de problemas de saúde. Segundo Dolson et al. (2022), a hipertermia é uma condição em que o corpo apresenta ao atingir temperaturas superiores a 40°C, o que destoa da faixa normal corpórea de aproximadamente 36°C. O aumento das temperaturas globais tem influenciado também em doenças fatais relacionadas ao esforço o que pode provocar insolações e contrações musculares involuntárias, reduzindo o desempenho de jogadores de futebol, corredores de

longa distância, militares, entre outros. Assim, é importante ter o controle da temperatura humana de pacientes, trabalhadores em atividades insalubres, atletas e inclusive para detectar sintomas recorrentes de doenças pandêmicas.

O monitoramento e diagnósticos precoce de possíveis problemas de saúde humana tem despertado o interesse em novas pesquisas com sensores baseados em nanotubos de carbono, principalmente considerando que o sucesso de um tratamento esteja associado a uma tomada de decisão rápida. Assim, tais dispositivos se fazem úteis na detecção de diversas variáveis, incluindo a temperatura corpórea, sendo possível também a integração a IoT, possibilitando maior gerência de estado do corpo humano. Os dispositivos conhecidos como sensores vestíveis possuem boa miniaturização, o que possibilita ser empregado em pulseiras, *smartwatch*, nanoestruturados em tecidos, polímeros, entre outros (RDEST et al., 2021).

E com o avanço da tecnologia e a introdução do conceito de Internet das Coisas (IoT), sensores de temperatura inovadores têm sido desenvolvidos para monitorar a temperatura corporal de forma eficiente. Um estudo realizado por Boonsong et al. (2021) explorou a utilização de frequência de micro-ondas de 2,4 GHz para monitorar a temperatura corporal de pacientes internados em departamentos médicos. Por meio da rede IoT, esse método de monitoração sem contato oferece vantagens significativas, como a detecção em tempo real e a capacidade de monitorar múltiplos pacientes simultaneamente. Além disso, Su et al. (2020) apresentaram uma revisão sobre sensores de temperatura flexíveis e impressos, destacando sua aplicação na monitoração da temperatura corporal. Esses sensores, fabricados com materiais altamente sensíveis, apresentam excelente flexibilidade e adaptabilidade para a medição precisa da temperatura do corpo humano. Esses avanços tecnológicos na área de sensores de temperatura abrem caminho para uma monitoração contínua e confiável da temperatura corporal, contribuindo para a detecção precoce de condições de saúde e o fornecimento de cuidados médicos mais eficazes.

E também, considerando a perspectiva dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), a supervisão da temperatura, tanto corporal quanto de câmaras refrigeradas, oferece uma contribuição significativa, especialmente para os ODS 3, 9 e 12. Além disso, é evidente quando se considera o uso de sensores de temperatura em contextos como: ambientes hospitalares (ODS 3), aprimoramento da portabilidade em setores industriais (ODS 9) e os incorporando em materiais biodegradáveis (ODS 12). O desenvolvimento sustentável representa um chamado universal para ações que visam erradicar a pobreza, salvaguardar o meio ambiente e o clima, além de assegurar a paz e a prosperidade para todos, independentemente de onde estejam. Esses objetivos, aos quais as Nações Unidas estão

empenhadas em contribuir, são fundamentais para alcançar um futuro global sustentável (MEHMOOD et al., 2023; MONEA et al., 2019, MOREIRA et al., 2019).

Assim, neste trabalho foram desenvolvidos sensores baseados em PLA e PLA/NTCs, impressos por manufatura aditiva em formato de serpentina, por meio da tecnologia de modelagem por deposição fundida. Estes sensores foram projetados com formato retangular em sua base e a serpentina nanoestruturada inserida em sua estrutura, ambos estruturadas por camadas de impressão, sendo os filamentos pintados pelo método imersivo invertido e pela pintura NTCs com aerógrafo, que também será apresentado para análise.

O grande diferencial deste estudo, além dos sensores serem impressos em 3D, é pelo fato de ser um material polimérico e compostável, os termopares (e os demais sensores que existem no mercado) são todos de junções metálicas (como crômio, ligas de cobre e níquel). Os termopares convencionais, além de serem mais caro, ainda tem a questão da sustentabilidade em seu descarte, em contra partida os sensores em base de PLA podem ser descartados por compostagem. O designer em formato de serpentina pode ser alterado assumindo uma variedade de possibilidades, tendo potencial para se adequar ao projeto implementado. Portanto, pode-se desenvolver sensores vestíveis, ou seja, se pode imprimir em uma blusa, em uma luva, no cachecol, entre outros. Além disso, é possível aplicar os sensores de temperatura em *Home Health*, o que pode adquirir diretamente a temperatura corpórea de um paciente, e também, uma outra aplicação seria no monitoramento térmico em câmaras frias, podendo incorporar esses sensores poliméricos no próprio recipiente, o que permitirá em tempo real, fazer o monitoramento da temperatura do produto que estão em envase (HUANG et al., 2019; LUO et al., 2019).

1.2 - Objetivos

1.1.1 - Objetivo geral

Desenvolver sensores termorresistivos e termoeletricos baseados em PLA e Nanotubos de Carbono por meio da Impressão 3D.

1.1.2 - Objetivos específicos

- Prototipar um modelo 3D dos sensores;
- Incorporar nanotubos de carbono ao PLA $(C_3H_4O_2)_n$ por extrusão e revestimento superficial;

- Avaliar o comportamento elétrico dos sensores nanoestruturados sob temperatura constante e sob variação de temperatura;
- Avaliar as respostas termoelétricas dos sensores nanoestruturados;
- Analisar assinaturas vibracionais por meio do Raman;
- Avaliar morfologia da topologia das amostras, por meio do MEV.

1.3 - Organização do Trabalho

A seção 1 demonstra conceitos introdutórios e exemplificativos que enriquecem o presente trabalho sobre as problemáticas tanto na área da saúde como também em questões ambientais, conduzindo inclusive sobre estudos que desenvolveram soluções em dispositivos para sanar ou até amenizar os problemas decorrentes destes.

A seção 2 aborda uma sucinta fundamentação teórica sobre nanotubos de carbono, sua classificação, funcionalização, estruturação e ênfase em suas propriedades e aplicações que agregam inúmeras vantagens aos dispositivos que o utilizam como elemento sensor.

A seção 3 apresenta os materiais e métodos utilizados na construção do sensor serpentina, como a modelagem e impressão 3D, Método de Pintura Imersiva Invertida (MPII) e caracterização morfológica e elétrica, com a exibição dos resultados obtidos por este trabalho.

A seção 4 condensa as discussões sobre os resultados alcançados neste estudo.

A seção 5 mostra as considerações finais sobre o estudo apresentado e faz menção a futuras melhorias e implementações para continuidade da pesquisa.

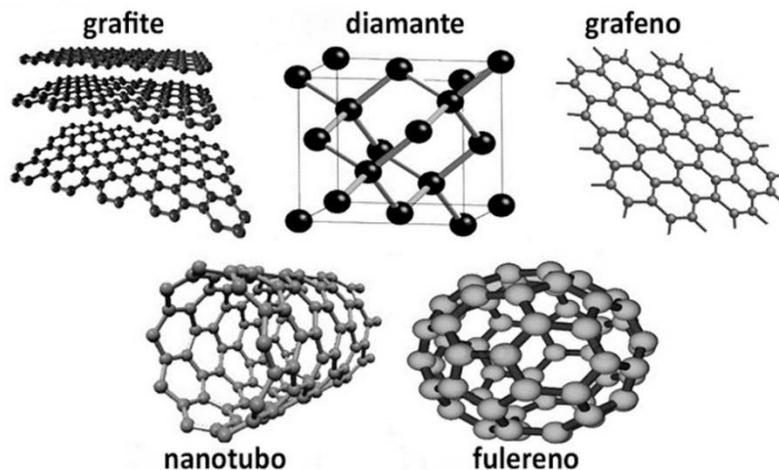
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, são abordados conhecimentos que serviram como base a pesquisa percorrida neste trabalho. Na subseção 2.1 é explicado sobre os nanotubos de carbono, mostrando seu conceito, sua estrutura geométrica, classificação, propriedades elétrica/térmicas e pôr fim a produção do filamento nanoestruturado. Na subseção 2.2 é conceituado o termo manufatura aditiva, bem como suas aplicabilidades. A subseção 2.3 explica sobre o polímero biodegradável PLA e seus benefícios sustentáveis. Na subseção 2.4 e 2.5, faz-se uma revisão sobre duas técnicas de caracterização, uma morfológica e vibracional, respectivamente. E, por fim, na subseção 2.6 realiza-se uma sucinta revisão sobre termoeletricidade, dando foco ao efeito Seebeck em aplicações em sensores termoeletrônicos baseado em dispositivos atuais e nanoestruturados.

2.1 - Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono (NTCs) assemelham-se ao enrolamento de folhas de Grafeno, possuindo características e propriedades estruturais notáveis (ANZAR et al., 2020). O elemento químico carbono (C), ao realizar ligação entre carbonos ocorre a hibridização de orbitais que é uma combinação de orbitais s e p, formando estruturas estáveis variando suas formas de ligações entre si, podendo se apresentar em diferentes formas alotrópicas no estado sólido, incluindo o grafite, diamante, grafeno, nanotubos de carbono e fulerenos, como o apresentado na Figura 1 (ARAÚJO, 2016).

Figura 1 - Formas alotrópicas do Carbono.



Fonte: adaptado de Nasir et al. (2018).

2.1.1 - Estrutura Geométrica

Os NTCs foram descritos primeiramente por Iijima (1991) após síntese por descarga a arco e análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET), a qual demonstrou que seus diâmetros estão na ordem de nanômetros. Pode-se entender que o nanotubo, de forma estrutural, assemelha-se a uma folha de grafeno enrolada e, essa característica lhe estrutura e classifica como um cilindro. Além disso, um vetor chiral C_h pode determinar a estrutura de um NTCs, influenciando diretamente em suas propriedades elétricas, pois a sua estrutura é descrita pela combinação entre vetores a_1 e a_2 da rede hexagonal do grafeno e também pelos índices (n, m) que são números inteiros, como descrito na Equação 2.1. Já o diâmetro dos NTCs pode ser definido tendo como base o vetor chiral C_h , de acordo com a Equação 2.2. E o ângulo chiral pode ser definido como aquele presente entre o vetor C_h e o vetor a_1 , sendo determinado pela Equação (2.3) (TRINDADE et al., 2011).

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (2.1)$$

$$D_t = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} = \frac{|C_h|}{\pi} \quad (2.2)$$

Onde:

D_t = Diâmetro do NTCs;

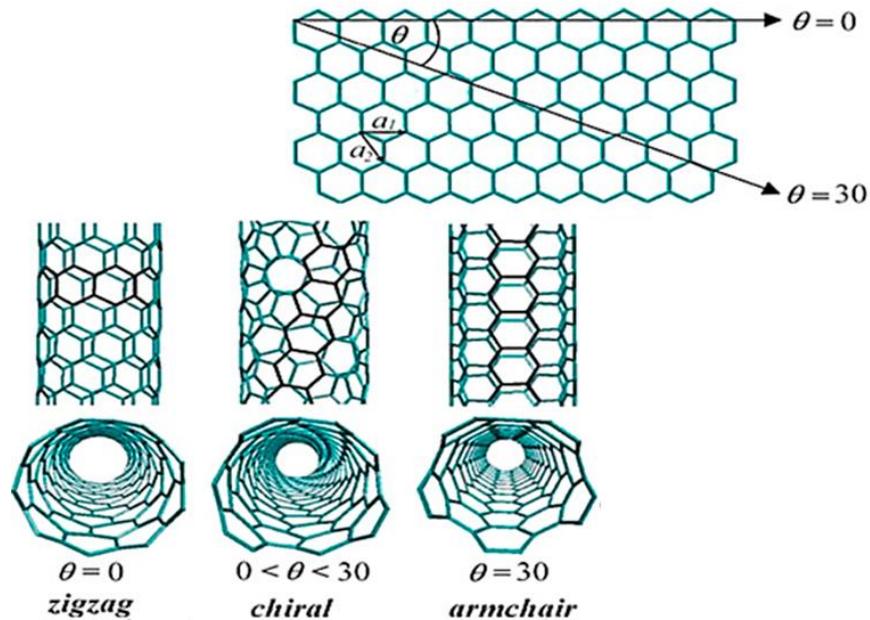
a = Comprimento dos vetores a_1 e a_2 .

n, m = Índice de Hamada.

$$\cos \theta = \frac{C_h a_1}{|C_h| |a_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (2.3)$$

Além disso, “a” pode ser entendido como o parâmetro de rede do grafeno e está associado ao comprimento a_{cc} referente as ligações entre C-C, com um valor aproximadamente de 1,42 Å, no qual $a = a_{cc}\sqrt{3}$. Com isso, a variação dos índices de Hamada (n, m) influenciam na quiralidade dos NTCs e resultam em propriedades eletrônicas distintas, classificando-os como: Armchair, Chiral ou Zig-Zag, como ilustrado na Figura 2 (CORAZZA et al., 2020).

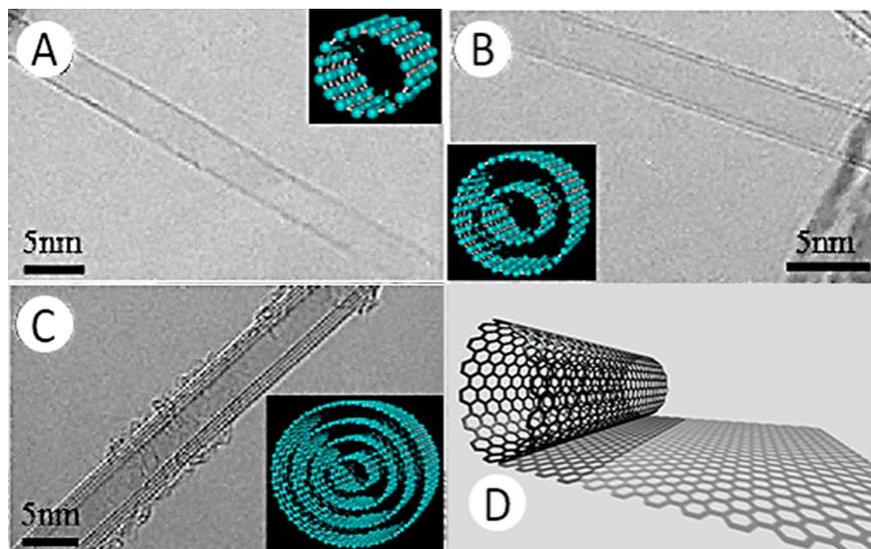
Figura 2 - Estrutura da rede hexagonal 2D do grafeno e classificação dos tipos de nanotubos de carbono: *armchair*, *chiral* e *zigzag*.



Fonte: Adaptado de Berrio et al. (2021).

Os CNTs podem ser classificados de acordo com o número de camadas (denominadas também como paredes) que possuem, conforme mostrado na Figura 3. Caso possuam apenas uma parede, são denominados nanotubos de parede simples (NTCPS); para duas paredes são denominados de nanotubos de parede dupla (NTCPDs) e se tiver três ou mais paredes são classificados como nanotubos carbono de parede múltiplas (NTCPMs).

Figura 3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Nanotubos de Carbono: Em (A) são os formados por parede simples, (B) os de parede dupla, em (C) os de parede múltipla e em (D) se tem a ilustração de uma folha de grafeno se tornando um cilindro.



Fonte: Adaptado de Yang et al. (2014) e Filchakova e Saik (2021).

2.1.2 - Propriedades elétricas e térmicas

Os NTCs têm alta condutividade, o que pode proporcionar a organização de uma rede tubular condutora. Em aplicações em polímeros, eles transferem sua carga mecânica diretamente à matriz polimérica, influenciando diretamente na dureza do material, podendo também atuar nos corpos como protetor térmico (CHOI; ZHANG, 2022).

A mobilidade dos portadores de carga e a dispersão de fônons nos NTCs desempenham um papel fundamental no aumento ou diminuição de sua resistência elétrica quando ocorre variação de temperatura, de acordo com Huang et al. (2019). Os portadores de carga, como elétrons, apresentam maior liberdade de movimento com o aumento da temperatura devido à agitação térmica, resultando em um aumento na mobilidade e diminuição na resistência elétrica, segundo Kumanek et al. (2019). A eficiência na dispersão de fônons nos NTCs se eleva conforme a temperatura aumenta, minimizando o espalhamento dos portadores de carga, impactando na ampliação da mobilidade e na redução da resistência elétrica. Impurezas e defeitos estruturais podem alterar a resistência elétrica dos NTCs (KALAKONDA et al., 2021).

Nanotubos de carbono podem apresentar também comportamentos elétricos distintos: metálico, semicondutor e isolante. Dependendo de sua estrutura podem ser metálicos, ou seja permitem a condução de corrente elétrica semelhante a metais, com alta condutividade elétrica, apresentam um número de onda (k) próximo de zero e exibem bandas de energia que se sobrepõem, permitindo a livre movimentação dos elétrons, conforme Lu et al. (2013). Já os semicondutores, com propriedades entre condutores metálicos e isolantes, podem ser dopados ou apresentar variações estruturais que criam bandas de energia proibidas (gap), resultando em uma condutividade elétrica controlável, sendo úteis em aplicações eletrônicas, conforme Pintossi et al. (2015). E os nanotubos isolantes apresentam resistividade elétrica elevada devido à estrutura que impede a livre movimentação de elétrons (VARSANO et al., 2017).

Estudos experimentais têm sido conduzidos para medir e caracterizar as propriedades elétricas dos NTCs. Por exemplo, Stanciu et al. (2021) investigaram as propriedades elétricas de nanocompósitos de polipropileno/NTCPMs e observaram um aumento da condutividade elétrica com o aumento da concentração de NTCs. Além disso, Chen et al. (2019) analisaram os nanocompósitos de *epoxy* reforçados com nanotubos de carbono purificados e constataram um aumento significativo na condutividade elétrica com a adição deste.

Além disso, a classificação dos NTCs depende de diversos fatores, como estrutura, diâmetro, orientação e dopagem. Métodos distintos de síntese e processamento também influenciam suas propriedades elétricas. Vários estudos experimentais têm sido realizados para

caracterizar essas propriedades e se constatou um aumento da condutividade elétrica com a concentração crescente de nanotubos em nanocompósitos (CHEN et al., 2019; STANCIU et al., 2021).

Assim, pode-se entender que as propriedades elétricas dos nanotubos de carbono estão intrinsecamente ligadas à sua estrutura cristalina, diâmetro, quiralidade e possíveis dopagens, influenciando em uma ampla gama de aplicações em eletrônica, nanotecnologia e materiais avançados.

2.2 – Impressão 3D

Trata-se de uma técnica inovadora que tem sido amplamente explorada para a fabricação de sensores em diferentes aplicações, incluindo monitoramento militar e tecnologias baseadas em sensores, vale destacar que o termo manufatura aditiva também já vem sendo utilizado como sinônimo a impressão 3D, segundo Lakkala et al. (2023). Além disso, Bird e Ravindra (2021) destacam o potencial da manufatura aditiva na produção de sensores para aplicações de monitoramento militar, enfatiza-se a capacidade dessa técnica em criar sensores personalizados com geometrias complexas e propriedades específicas, permitindo a integração de funções sensoriais em componentes estruturais. E, para Mahale et al. (2021), revisou o uso de tecnologias de manufatura aditiva em sensores. Essas tecnologias proporcionam a fabricação de sensores integrados diretamente em produtos, permitindo uma detecção e monitoramento contínuos, comprovando assim a ascensão dessa tecnologia.

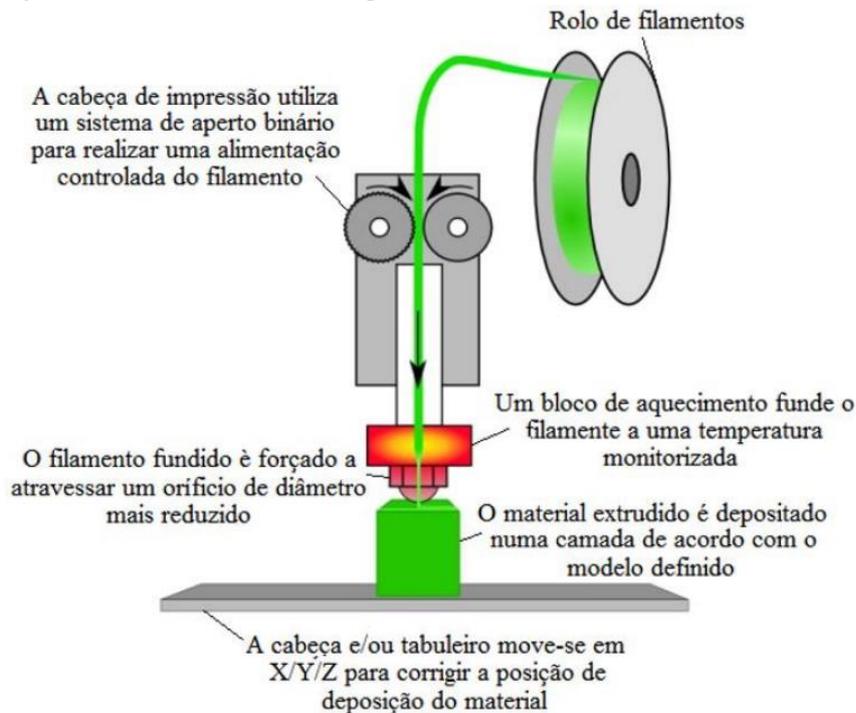
Em se tratando de escalabilidade, a impressão 3D já está sendo adotada para a produção em massa de produtos. Segundo Kauppila (2023), outros processos como moldagem por injeção e usinagem já atuam no mercado convencional com uma alta produção em um tempo reduzido, entretanto, peças mais complexas e personalizáveis não são fáceis de se obter por tais tecnologias. Assim, neste contexto, a impressão 3D se destaca sendo utilizada para a produção de: cabos de barbeador personalizáveis, alinhadores dentários, tênis de alta performance, entre outros, tudo associado a essa liberdade de projeto durante o desenvolvimento de cada produto.

Uma outra aplicação, revisada por Sakin e Kiroglu (2017), é a construção de casas por manufatura aditiva por meio de um material baseado em cimento: uma empresa russa conseguiu construir, por meio de uma impressora 3D móvel (superdimensionada), uma casa com aproximadamente 121m² em apenas 24 horas, demonstrando uma redução de custo, tempo e possíveis acidentes físicos no decorrer da obra. Além disso, os arquitetos com tal tecnologia poderiam projetar edifícios com formatos rebuscados, o que não pode ser obtido pelas

limitações técnicas associadas aos padrões tradicionais de construção. Assim, o termo prototipagem rápida é uma das referências nesta área, pois é possível desenvolver peças complexas em poucas horas, podendo estas servirem em aplicações de dispositivos, suporte e outras peças funcionais (DIZON et al., 2019).

A criação de uma nova peça 3D exige o cumprimento de algumas etapas. A primeira etapa é a modelagem da peça em um software computacional, no qual agrega as dimensões e encaixes necessários ao objetivo do projeto. Na sequência, é necessário transportar o arquivo da modelagem a um outro software denominado fatiador, o qual insere os parâmetros e coordenadas necessárias para que a impressora 3D possa sintetizar o objeto por meio da deposição do material em “camada a camada” (no caso do método de impressão FDM – do inglês, *Fused Deposition Modeling*). Nesta etapa são configuradas a temperatura, velocidade de operação, altura de camadas, entre outros, que estão diretamente associados ao tipo de filamento empregado no mesmo. No processo final, a impressora recebe o arquivo do fatiador e executa os comandos desenvolvendo uma nova peça. A Figura 4 ilustra o processo como um todo, no qual o filamento sai do rolo/bobina sendo conduzido por uma cabeça/tracionador até chegar no bloco de aquecimento, onde o filamento maleável é conduzido para a formação de uma nova peça (CHOPINE et al., 2011; DIZON et al., 2019).

Figura 4 - Ilustração do funcionamento de um impressora 3D FDM.



Fonte: Adaptado de Moreira (2017)

2.3 - Poli (Ácido Lático) – PLA

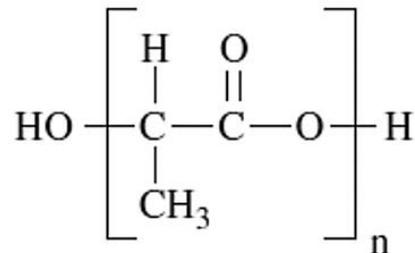
O poli ácido lático (PLA) tem despertado um interesse significativo como uma alternativa verde aos plásticos derivados do petróleo. O PLA é um polímero biodegradável e biocompatível que, pode ser obtido a partir de fontes renováveis, como amido de milho ou cana-de-açúcar. Segundo Abdelshafy et al. (2023) e considerando o momento desse estudo, o custo do plástico derivado do petróleo, como o Polietileno tereftalato (PET), chegou a apresentar R\$ 4.952,18 por tonelada, enquanto que o PLA custava 36,66% menos na produção chinesa, fator este muito associado a variação da cotação do petróleo, das técnicas e matérias-primas usadas. Numa revisão abrangente sobre o PLA e polihidroxialcanoatos (PHAs), Naser et al. (2021) discutem as propriedades, métodos de síntese, aplicações e desafios associados a esses biopolímeros. Os autores destacam a versatilidade do PLA, que pode ser processado por diferentes técnicas, tais como: moldagem por injeção, extrusão e impressão 3D, o que possibilita sua aplicação em uma ampla gama de setores, incluindo: embalagens, medicina e engenharia tecidual.

Além disso, Casalini et al. (2019) oferecem uma perspectiva sobre o uso do PLA na síntese de nanopartículas e suas aplicações. Os autores discutem as propriedades únicas do PLA, como: biocompatibilidade, degradação controlada e capacidade de encapsular substâncias bioativas, que tornam essas nanopartículas promissoras para aplicações em medicina e liberação controlada de fármacos. Essas revisões destacam o potencial do PLA como um material sustentável e versátil, abrindo caminho para avanços futuros no desenvolvimento de materiais biodegradáveis e ecologicamente corretos.

O Poli (Ácido Lático) PLA é um dos polímeros biodegradáveis termoplásticos mais utilizados atualmente. Foi sintetizado pela primeira vez em 1932 pelos pesquisadores Carothers, Dorough e Natta com algumas complicações iniciais e estruturais que foram sendo resolvidas ao longo de estudos com o mesmo. O PLA é um polímero em que sua estrutura consiste na repetição de cadeias de ácido lático e sua fórmula estrutural está representada na Figura 5. Em temperatura elevada apresenta um crescimento de sua viscosidade, ou seja, a resistência interna do material tende a ser alta. Com isso, uma das suas aplicações é sua utilização em manufatura aditiva, sendo no geral, empregados no formato de filamentos que podem ser adquiridos em bobinas. No momento da impressão, este material passa por uma transição vítrea (55 a 65 °C) até alcançar um estado fundido, o que possibilita sua conformação em estruturas diferentes. O módulo de elasticidade (considerando a tensão x deformação do material) para o ensaio em peças cilíndricas de PLA (de até 5cm de diâmetro e 10cm de altura) demonstrou que sua

resistência à tração (E) é cerca de 52,3Mpa (MARTINEZ et al., 2019; ROCHA et al., 2021; SANTANA et al., 2018).

Figura 5 - Estrutura do Poli ácido Lático -PLA.



Fonte: Adaptado de Bartolomei 2016.

Além de ser um dos mais usuais e popular biopolímero, a matéria-prima do PLA provem de fontes renováveis: como mandioca, beterraba, milho, entre outros. O PLA pode ser considerado como um poliéster alifático linear, apresentando alta resistência e maleabilidade, temperatura de fusão baixa (aproximadamente de 190 a 220°C), possui um menor preço de mercado, além de, caso for descartado, o mesmo gera um baixo impacto a natureza e a saúde. Para uma temperatura de 58 a 110°C o material tende a se deformar facilmente, não sendo adequado para armazenar líquidos quentes. E ao se empregar este em um ambiente com umidade e temperatura elevados (geralmente, ocorre de forma mais intensa a partir de sua temperatura de transição vítrea: 58°C) o mesmo acaba se degradando em até meses, por outro lado em ambientes controlados o PLA pode durar anos, dependendo muito das condições do local. Portanto, trata-se de um material resistente e com alta dureza, possui uma baixa resistência ao impacto, entretanto, seu acabamento preciso e seu brilho final o tornam um excelente material para se trabalhar com prototipagem rápida (CROUCILLO et al., 2018; SANTANA et al., 2018; TEIXEIRA et al., 2021).

Portanto, considerando o reduzido impacto deste polímero sintético a natureza, este está sendo reconhecido como um material sustentável, assumindo inclusive o lugar dos plásticos convencionais (que demoram de 500 a 1000 anos para se decompor). A degradação do PLA enterrado, em uma mistura de solo e lodo sob condições termofílicas, durante 90 dias apresentou uma perda de aproximadamente 90% de sua massa, já para um processo por compostagem, o PLA apresentou uma porcentagem de biodegradação de aproximadamente 80% em um período de 80 dias. E a difusão destes em manufatura aditiva, acabam recebendo uma ampla aplicabilidade, podendo ser utilizado inclusive em possíveis intervenções médicas, nas quais o PLA em contato com o organismo tende a se transformar em ácido lático, evitando inflamações

e rejeições pelo sistema de defesa, sendo facilmente eliminado pelo corpo. Por outro lado, este polímero possui características não atrativas (como a baixa resistência a temperaturas elevadas e ao impacto), porém o seu uso com outras fibras e formação de nanocompósitos, o promovem como material promissor (BARTOLOMEI, 2016; BOONMEE et al., 2016; LUO et al., 2019; MUV3DPRINT, 2022).

2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma das principais técnicas de caracterização morfológica é a microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujo funcionamento é baseado em elétrons varrendo a superfície da amostra, usando o comprimento de onda do elétron. O princípio básico de seu funcionamento envolve o bombardeio da superfície da amostra com um feixe de elétrons de alta energia, o que resulta na emissão de elétrons secundários e retroespalhados. Esses elétrons são detectados e mapeados, gerando imagens de alta resolução da superfície da amostra. A ampliação e a capacidade de focalização do MEV permitem a visualização de estruturas microscópicas com grande detalhe. Este tipo de caracterização permite a observação de detalhes da superfície e da topografia de uma amostra, fornecendo informações valiosas sobre sua textura, forma, tamanho e distribuição de partículas. Além disso, o MEV é capaz de revelar características estruturais, como porosidade, rugosidade e estruturas cristalinas (KOGA et al., 2021 ; SANDOVAL et al., 2018).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura tem sido utilizada para visualizar diretamente os nanotubos de carbono e sua distribuição na matriz polimérica, proporcionando informações valiosas sobre a morfologia, a orientação e a interação entre os componentes e permitindo uma análise detalhada da estrutura do nanocompósito. Essa caracterização desempenha um papel fundamental na otimização do processo de produção, controle da dispersão dos nanotubos de carbono e garantia da uniformidade e qualidade do material final (PIAO et al., 2021).

2.5 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica, cujo princípio baseia-se no espalhamento de fótons que interagem com os átomos de uma determinada amostra, possuindo uma alta sensibilidade pra determinar diferenciação das estruturas. Esta técnica foi descoberta em 1928 por Chandrasekhara Raman e, atualmente, é altamente difundida como ferramenta

para caracterizações em pesquisas voltadas à síntese e modificações de novos materiais (SALA, 2008).

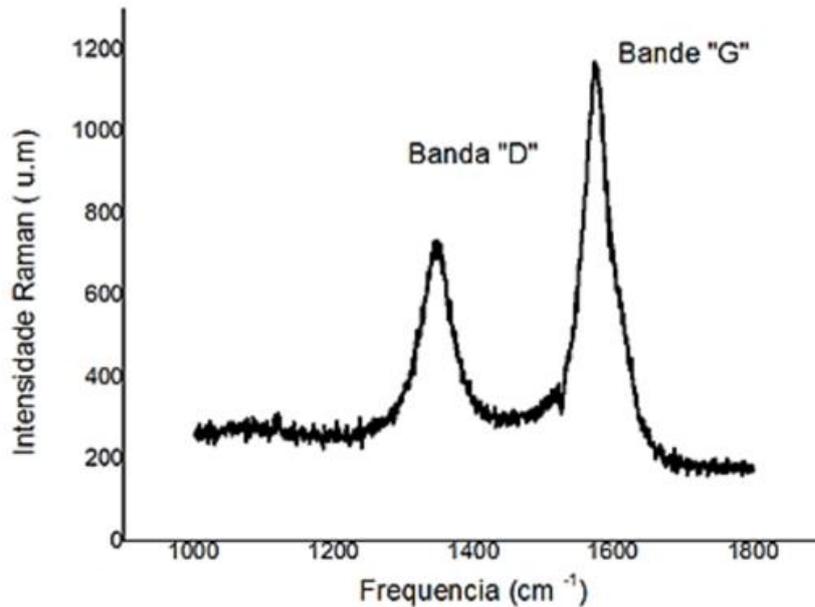
A espectroscopia Raman é uma técnica analítica amplamente utilizada na caracterização de polímeros devido a sua capacidade de fornecer informações valiosas sobre a estrutura química e conformacional desses materiais. Com base nas bandas Raman observadas nos espectros, é possível identificar grupos funcionais específicos presentes nos polímeros, como carbonilas, hidroxilas, aminas e cadeias laterais, fornecendo *insights* sobre sua composição química e estrutura molecular (BOKOBZA et al., 2017).

No caso dos nanotubos de carbono, a respiração radial dos nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) observada por espectroscopia Raman, é um fenômeno atraente que descreve a expansão e contração do diâmetro dos nanotubos em resposta às diferentes condições ambientais. Esse comportamento peculiar é atribuído às mudanças na estrutura eletrônica e vibrações dos átomos de carbono ao longo da direção radial do nanotubo. Os modos de vibração observados estão diretamente associados à simetria do sistema molecular, pois para cada material há uma assinatura espectral específica, ou seja, terá modos distintos que dependem da simetria, segundo Lei et al. (2011). Por exemplo, os NTCPS, ao serem submetidos a uma frequência de aproximadamente 200cm^{-1} , entram em vibração no modo de respiração radial (RBM) e, na faixa de frequência de 1530 a 1600cm^{-1} , entram no modo de respiração tangencial (os átomos vibram de forma tangencial em relação a superfície dos nanotubos) D e G. Por outro lado, ao analisar os nanotubos de parede múltiplas (NTCPMs), o RBM não é visível, pois possuem mais tubos concêntricos e o diâmetro do material é inversamente proporcional à frequência de vibração. Ou seja, os modos que aparecem no Raman dependem da simetria (SILVA, 2019).

A Figura 6 ilustra um espectro Raman de NTCs na faixa de 1000 a 1800cm^{-1} , caracterizada pela presença das bandas D e G típicas de materiais gráfiticos. A banda G (em torno de 1580cm^{-1}) fornece um indicativo de que o material é mais grafiteado (ou seja, possui uma cristalinidade evidente). Quando a frequência vai para aproximadamente 2700cm^{-1} , percebe-se uma dupla ressonância originária de G, denominada banda G' (quando é avaliado a interação eletrônica em transferências de carga, ou seja, *doping*) ou 2D (quando avalia-se efeitos de deformações), já que espalha novamente ondas eletromagnéticas com frequências diferenciadas que caracterizam as assinaturas, fazendo possível distinguir diversos tipos de nanomateriais. A banda D indica o grau de defeitos/desordens no material e, seguindo a mesma lógica da banda G, origina uma dupla ressonância denominada D' que aparece no espectro como um ombro na banda G, em torno de 1610cm^{-1} . Cada um desses modos representam um tipo de

fenômeno físico que está ocorrendo a nível molecular entre a luz e o sistema molecular vibrante, ou seja, uma interação entre luz e matéria (REIS et al., 2018; SILVA, 2019).

Figura 6 - Espectroscopia Raman de Nanotubo de Carbono.

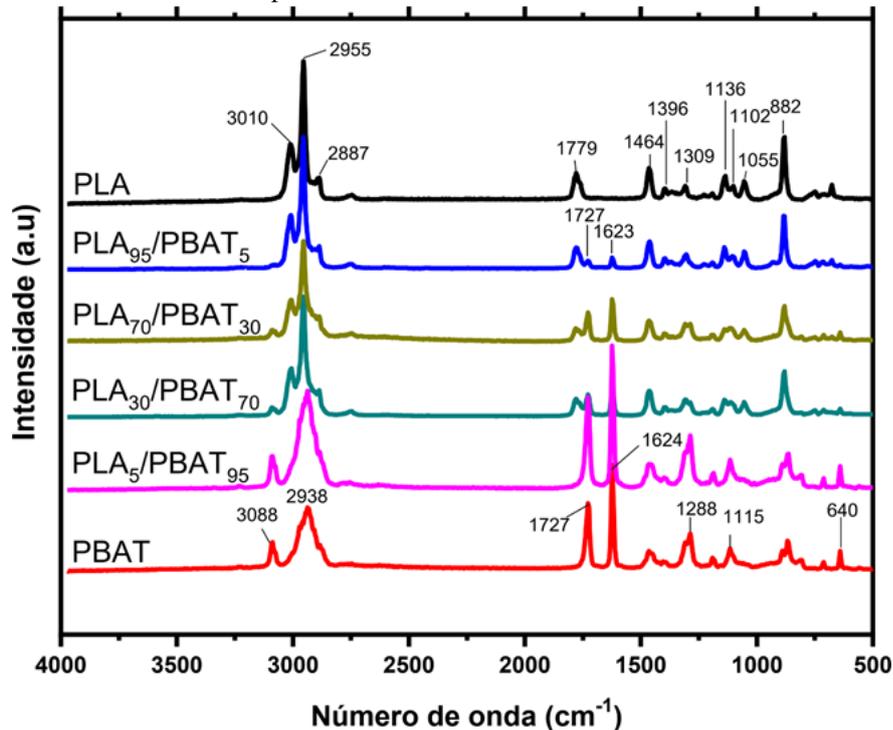


Fonte: Adaptado de (MESQUITA FILHO et al., 2019).

Ademais, a espectroscopia Raman é altamente sensível às mudanças na conformação molecular dos polímeros, o que a torna uma ferramenta poderosa para investigar processos de cristalização, transições de fase e interações moleculares em polímeros (RUNKA et al., 2017). Por meio da análise dos deslocamentos e larguras de banda no espectro Raman, é possível obter informações sobre a ordem estrutural, grau de cristalinidade e mudanças conformacionais nos polímeros. Esses dados são essenciais para entender as propriedades físicas e mecânicas dos polímeros, bem como para otimizar sua síntese e processamento. Portanto, a espectroscopia Raman desempenha um papel crucial no estudo e desenvolvimento de materiais poliméricos, contribuindo para avanços significativos na área de ciência e engenharia de polímeros.

Um estudo realizado por Cobo et al. (2021) com o intuito de desenvolver nanocompósito de PLA (Poli Ácido Lático) com PBAT (Poli butileno adipato-co-tereftalato) analisando suas miscibilidades e propriedades como um todo, comprova a variação no espectro Raman desde o polímero puro de PLA até suas amostras combinadas com PBAT, conforme mostrado na Figura 7. Assim, esta ferramenta de caracterização é de suma importância para identificar modificações e funcionalizações em materiais por fornecer uma assinatura específica e informações também sobre a cristalinidade do mesmo.

Figura 7 - Espectros Raman de amostras usando PLA e PBAT - Poli (butileno adipato-co-tereftalato) constituindo blendas com assinaturas específicas.



Fonte: Adaptado de Cobo et al. (2021).

2.6 - Efeito Seebeck

Dispositivos termoelétricos são aqueles que funcionam pelo princípio da termoelectricidade, e esta pode ser definida como a conversão direta da energia térmica em energia elétrica, podendo ser reversível e pode ser dividida em três efeitos: Seebeck, Peltier e Thomson. O efeito Seebeck foi descoberto em 1821 por Thomas Seebeck que, conseguiu observar um fenômeno no qual ao juntar dois metais diferentes e aquecê-los ocorria uma diferença de potencial nas regiões extremas dos mesmos (DU et al., 2020).

Em 1834, uma importante descoberta foi feita por Jean Charles Athanase Peltier, que revelou um efeito termoelétrico inverso ao já conhecido efeito Seebeck. Esse fenômeno, conhecido como Efeito Peltier, descreve que quando uma corrente elétrica passa através de uma junção de materiais diferentes, ocorre uma transferência de calor nas interfaces, resultando em aquecimento ou resfriamento da rede, dependendo da direção da corrente. Já em 1851, o cientista William Thomson fez uma importante contribuição para a compreensão dos fenômenos termoelétricos ao unificar os efeitos Seebeck e Peltier utilizando duas leis da termodinâmica. Em seu trabalho, ele demonstrou a existência de um terceiro efeito termoelétrico, que ficou conhecido como efeito Thomson. Tal efeito é baseado na interação entre corrente elétrica e gradiente de temperatura em um material condutor, resultando na

absorção ou liberação de calor de forma reversível (BUGALIA et al., 2023; REMELI et al., 2020).

O efeito Seebeck funciona quando um condutor é situado em meio a variação de temperatura (ΔT) entre duas áreas: em que uma é a região fria (menor temperatura) e outra é a quente (maior temperatura). Nesta configuração, os portadores de carga se deslocam da região quente para a região fria (situada em lado oposto), como visto na Figura 8 (A), ocasionando uma diferença de potencial (ΔV). A Potência Termoelétrica, baseada no efeito Seebeck, se refere a capacidade de converter a diferença de uma diferença de temperatura em uma quantidade mensurável de energia elétrica, sendo encontrada pela Equação 2.4. A eficiência do processo termoelétrico é influenciada pelo coeficiente de Seebeck, resistência dos materiais e temperatura de funcionamento. Na Figura 8 (B) é apresentado o princípio de funcionamento dos termopares que possuem junção bimetálica, como por exemplo, os termopares de alumínio e cromo que, por estarem em contato em uma junção, vão dilatar causando uma difusão de elétrons e, conseqüentemente, o aparecimento de uma tensão, pois cada metal possui o seu coeficiente de dilatação associado à temperatura. Além disso, caso se esteja analisando semicondutores do tipo-p, os seus portadores tenderão a ser , em sua maioria, lacunas, porém se for semicondutores do tipo-n e até mesmo metais, os seus portadores serão, em sua generalidade, elétrons (MUKHERJEE et al., 2018; SANTOS, 2020).

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.4)$$

Onde:

α = Coeficiente Seebeck ou potência termoelétrica;

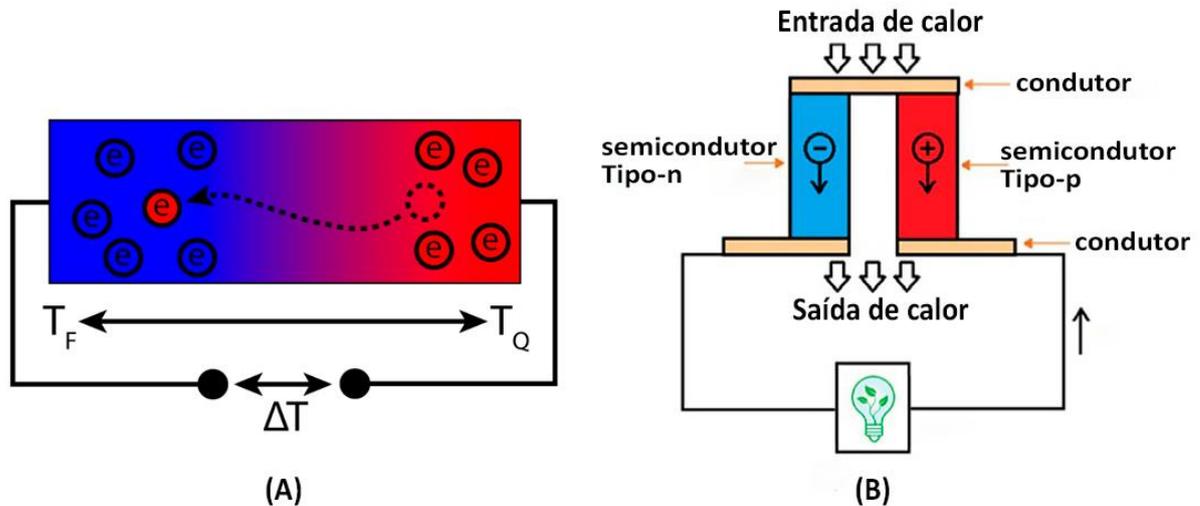
ΔV = Termovoltagem;

ΔT = Gradiente de temperatura.

Nos sensores convencionais, a geração de termovoltagem ocorre devido à junção bimetálica, na qual a combinação de materiais distintos naturalmente leva à presença de uma termovoltagem associada. Entretanto, em nanoestruturas, é observado um comportamento semelhante devido ao fenômeno de confinamento quântico. Estudos têm apontado que o arrasto de fônons (vibrações cristalinas) por portadores de carga é responsável pelas propriedades termoelétricas dos nanotubos de carbono. Além disso, a dopagem e a presença de impurezas

que resultam na quebra da simetria elétron-lacuna são cruciais para permitir a existência do efeito termoelétrico nesses materiais (ABRAHAMSON et al., 2013).

Figura 8 – Ilustração do Efeito Seebeck: para um material condutor de elétrons em (A) e para um junção bimetálica em (B).



Fonte: Adaptado de Ando Junior et al. (2018) e Gadea et al. (2018).

Nas áreas de ciências e engenharia de materiais, esse efeito pode ser explorado para a conversão direta de energia térmica em energia elétrica. Nesse sentido, estudos têm sido conduzidos para investigar a relação entre as propriedades dos polímeros, tais como: condutividade térmica e elétrica, e o coeficiente de Seebeck. Por exemplo, Blackburn et al. (2018) exploraram o potencial dos nanotubos de carbono como materiais termoelétricos e destacaram a influência das propriedades estruturais e químicas na melhoria do desempenho termoelétrico. KumaneK et al. (2021) investigaram o uso de compostos halogenados para aprimorar as propriedades termoelétricas dos nanotubos de carbono de parede simples em temperatura ambiente e acima dela. Do mesmo modo, Carraro et al. (2021) realizaram estudos sobre a previsão do coeficiente de Seebeck de compósitos unidirecionais reforçados por fibras termoelétricas, contribuindo para o avanço do conhecimento nessa área. Além disso, a compreensão aprofundada do efeito Seebeck em nanocompósitos baseados em polímeros pode permitir o desenvolvimento de materiais termoelétricos eficientes, abrindo caminho para aplicações inovadoras, como a geração de energia a partir de calor residual e o resfriamento de dispositivos eletrônicos.

Ao se buscar dispositivos geradores e/ou sensíveis termoelétricos, é necessário entender primeiramente qual aplicação destes, pois nem sempre um sensor com características de um termopar é aplicado em um elemento de resistência. Assim, em meio ao aumento na

conscientização ambiental, o desenvolvimento de tecnologias que utilizem a termoeletricidade como geração (seja por energia solar, processos industriais e até mesmo a energia térmica corpórea) tem ganhado espaço e surgindo como uma possível opção em relação aos combustíveis fósseis (BISWAS et al., 2021; ZOU et al., 2020).

Dalola et al. (2011) investigaram o efeito Seebeck em nano fios de ZnO com o objetivo de desenvolver sensores termoelétricos para dispositivos autônomos, utilizando duas pontas de prova (uma de cromel e outra de níquel/cromo) e, por meio de uma diferença de temperatura ocorreu a geração de uma tensão, caracterizando-o como um termopar. Outro estudo nesse sentido foi o realizado por Macleod et al. (2018), desenvolvendo uma estrutura em laje formada por nanocompósito de cimento Portland/NTCs que, ao ser exposta ao sol, apresentou efeito Seebeck (0,7 a 1mV/K), indicando que tal estrutura, com material termoelétrico, pode ser utilizada como uma fonte renovável auxiliar. Assim, a busca por utilização de dispositivos termoelétricos em aplicações e tecnologias para obtenção de nanosensores ou geradores termoelétricos trazem excelentes benefícios no ramo de engenharia de materiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

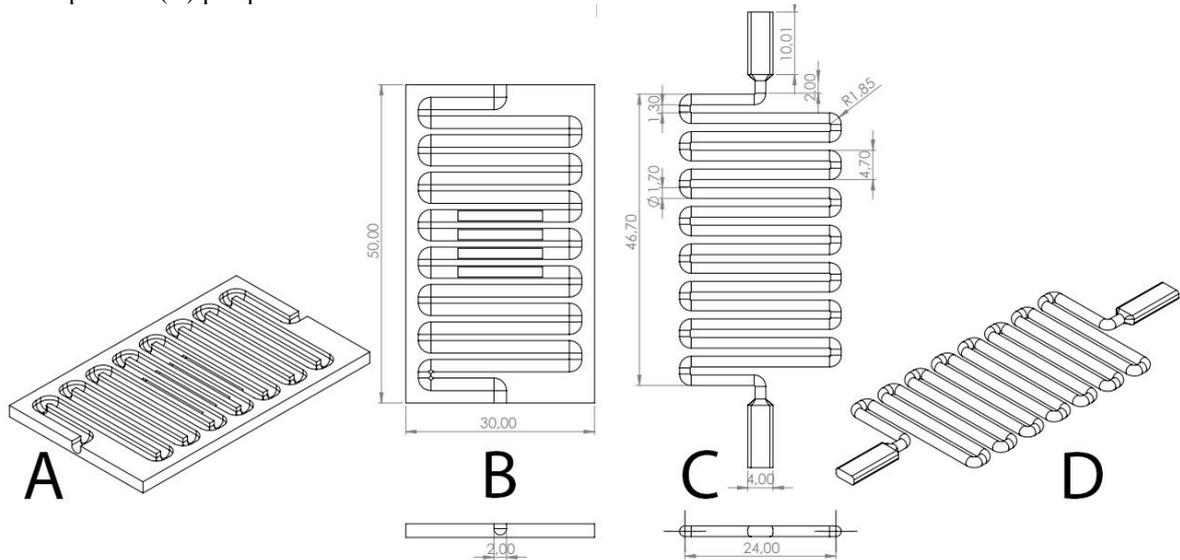
Este trabalho buscou o desenvolvimento de sensores termorresistivos e termoelétricos nanoestruturados com a incumbência de poder ser uma solução alternativa e sustentável para um mercado crescente em sensores de calor. Assim, neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para a produção de sensores de temperatura em formato de serpentina, bem como as técnicas utilizadas para caracterizá-los.

3.1 - Modelagem e parâmetros para impressão 3D

Nesta pesquisa foram desenvolvidos quatro sensores utilizando um *design* em formato de serpentina com o intuito de aumentar a área de contato superficial e, conseqüentemente, a captação de radiação térmica mantendo ao mesmo tempo uma forma compacta de $\sim 2,6\text{cm}^3$. A modelagem foi realizada no *software Solidworks 2020* (licença para Estudante) que possibilita criar objetos 3D de forma paramétrica e exportar todas estas informações (dimensões e design) em um arquivo no formato/extensão STL. O *design* que contempla todas amostras deste estudo possui duas partes encaixáveis: uma base constituída por um paralelepípedo de $50 \times 30 \times 2,20\text{mm}$ e um sensor em formato de serpentina com uma largura de 25mm e raio de 1,7mm, possuindo conectores de 10mm em suas extremidades para efetuar contato com as pontas de prova, como pode ser visualizado na Figura 9.

Para Misron et al. (2011), o formato de serpentina apresentou um bom desempenho na detecção de deslocamento linear, que é aferido pela análise da indutância da serpentina. Nesse caso, foram aferidas serpentinas feitas com placas de circuito impresso com uma fina camada de cobre, todas com mesmo tamanho, mas com formatos diferentes: meandro horizontal, meandro vertical, triangular, meandro triangular e circular. Cada variação no design modifica tanto a sensibilidade quanto a linearidade da resposta que conferem ou não, um bom desempenho sensorial. Assim, para o formato de meandro, em analogia as curvas de um rio, o desempenho foi aumentado ao adicionar mais segmentos na serpentina, mas constatou-se que nesse caso, um número muito elevado de segmentos reduzia a sensibilidade do sensor. Já para uma análise de Rivadeneyra et al. (2014), foram comparados os eletrodos em formatos de serpentina e interdigitado, como base estrutural para um capacitor. Com isso, o formato serpentina com 32 segmentos apresentou uma melhoria de 14% na capacitância, em relação ao formato interdigitado, de mesmo tamanho. Porém, ao inseri 180 segmentos de serpentina para uma mesma área ativa, houve uma melhoria de 21% na capacitância do dispositivo capacitivo.

Figura 9 - Modelagem 3D do sensor com suas dimensões e estrutura projetada utilizando o software SolidWorks. Estrutura da base do sensor em (A) perspectiva e (B) vista superior. Formato e composição da serpentina em (C) vista superior e (D) perspectiva.



Fonte: Autoria Própria.

Na sequência, configurou-se todas as informações necessárias para posteriormente realizar a impressão 3D. Tais parâmetros estão obrigatoriamente associados ao tipo de filamento que se utiliza. Assim, para esta etapa utilizou-se o *software PrusaSlicer2.4*, responsável por preparar a peça 3D (com extensão STL) com todos os parâmetros voltados para uma impressão correta. Os principais parâmetros adotados foram: ponteira de 0,2mm de diâmetro, temperatura da ponteira em 215°C na primeira camada de impressão e 185°C nas demais, preenchimento de 100% de material e as demais configurações foram marcadas como padrão.

3.2 - Manufatura dos sensores

Os 4 sensores estão representados no fluxograma da Figura 10 e tiveram origem por meio de uma amostra controle utilizando apenas PLA, com o objetivo de demonstrar que o nanotubo de carbono, com seu efeito Seebeck, conferiria à matriz polimérica uma maior sensibilidade. Dessa forma, ao empregar a técnica de impregnar os NTCs na superfície do filamento e levá-lo ao bico de impressão, ocorre a refusão, permitindo que ele seja impregnado na matriz do PLA. Porém, observou-se, no início do trabalho, que o nanotubo não permanecia na superfície e estava se alojando dentro da matriz, o que não é desejável para fins de sensor. Assim, era necessário escolher entre realizar uma decapagem via ácido para expor os NTCs ou utilizar um método para posicioná-los na superfície. Optou-se, então, pela utilização do método

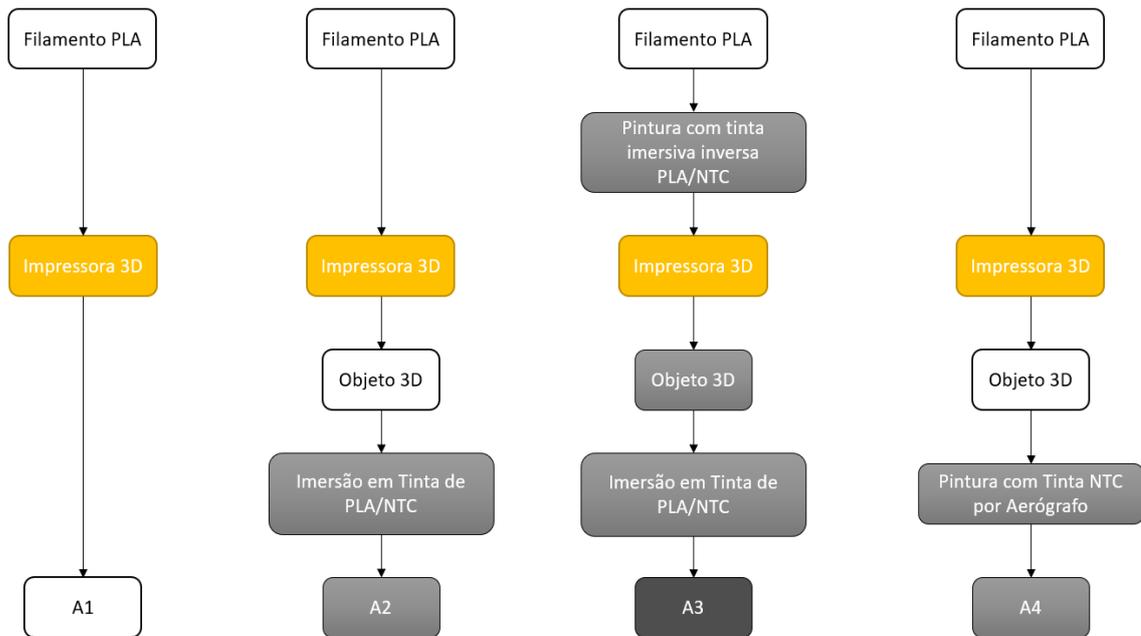
da amostra A2, que reveste os nanotubos de carbono na superfície, onde ocorrem os fenômenos de transporte. Dessa forma, a mesma tinta utilizada para revestir o filamento foi empregada imprimir e para mergulhá-lo novamente nesta substância, permitindo que a acetona atacasse a superfície e proporcionasse aderência aos nanotubos, formando a estrutura trabecular na superfície do material e impregnando também os NTCs na matriz do PLA, formando a amostra A3.

Além disso, ao utilizar o aerógrafo, notou-se que a superfície trabecular (composta por uma tinta de PLA solubilizado em NTCs) apresenta diferenças em relação à simples colocação do filme (NTCs solubilizado em Acetona e Dimetilformamida) na superfície por meio de pintura com aerógrafo, resultando na criação da amostra A4. Assim, as amostras foram surgindo a partir de eliminações ou do aprimoramento do entendimento das hipóteses anteriores, o que naturalmente levou ao desenvolvimento progressivo do dispositivo em termos de amostra. Também, observou-se que os nanotubos de carbono não permanecem apenas na superfície, mas se misturam bastante à matriz. Portanto, é fundamental que os nanotubos estejam na superfície do sensor.

As estruturas bases que, serviram como suporte para que as serpentinas fossem encaixadas e ficassem estáticas, foram todas impressas em PLA. Embora a modelagem e os parâmetros de impressão tenham sido os mesmos para os quatro sensores, conforme mostrado no fluxograma da Figura 10 e detalhado no APÊNDICE A, cada sensor foi produzido por um método distinto de abordagem:

- (a) Impressão 3D em filamento de PLA como recebido (rotulado como sensor A1);
- (b) Impressão 3D em filamento de PLA como recebido, seguida por imersão da peça 3D em tinta de PLA/NTCs (rotulado como sensor A2 (PLA@PLANTCs));
- (c) Impressão 3D em filamento de PLA revestido com tinta de PLA/NTCs via Pintura Imersiva Invertida (MPII), seguida por imersão da peça 3D em tinta PLA/NTCs (rotulado como sensor A3(PLA/NTCs@PLA/NTCs));
- (d) Impressão 3D em filamento de PLA como recebido, seguida por revestimento com tinta de NTCs via pintura por aerógrafo (rotulado como sensor A4 (PLA@NTCs)).

Figura 10 - Processo de fabricação dos sensores A1, A2, A3 e A4.



Fonte: Autoria Própria.

Todos os sensores foram produzidos no Laboratório de Nanoestruturação 3D (LabNano3D), localizado na Universidade Federal do Pará (UFPA) - campus de Belém. O filamento de PLA utilizado foi adquirido da marca registrada 3DFila na cor transparente (como mostrado na Figura 11), com diâmetro de 1,75mm, resistência mecânica em torno de 60Mpa e temperatura de impressão recomendada de 195 a 230°C. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico (NTCPMs-COOH) foram fornecidos pela Universidade Federal do Acre (UFAC) (99,80% de pureza), tendo sido sintetizados por Deposição Química de Vapor a 750°C e funcionalizados via oxidação química em uma mistura de ácido nítrico/ácido sulfúrico. A acetona PA [(CH₃)₂CO] (Industrializado por ISOFAR LTDA) foi utilizada como solvente tanto na produção da tinta de PLA/NTCs quanto na tinta à base exclusivamente de NTCs. Além disso, nesta última foi acrescentado Dimetilformamida (DMF, 99,8% de pureza) adquirido da empresa Synth. As impressões das amostras foram realizadas por uma impressora 3D modelo Stella 3 Lite, a qual possui a tecnologia *Fused Deposition Modeling* (FDM), de acordo com o APÊNDICE B.

Figura 11 - Filamento de PLA transparente (Natural Transparer) 3D Fila, com ampliação no modelo ao lado.

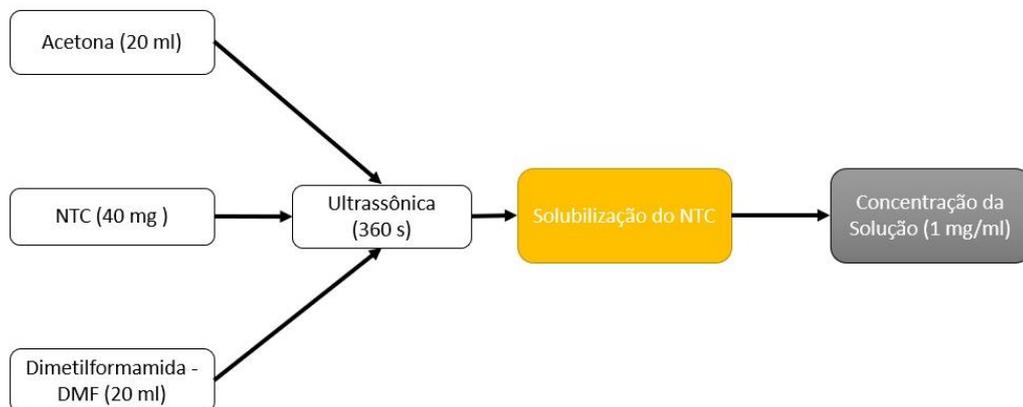


Fonte: Adaptado de 3Dfila (2022).

3.2.1 - Produção das tintas baseadas em NTCs e PLA/NTCs

A tinta à base de NTCs foi produzida adicionando 2mg de NTCs para 1 ml de acetona e 1ml de Dimetilformamida (DMF), ou seja, em uma proporção de 2:1:1. Essa solução foi dispersa usando uma lavadora ultrassônica Schuster modelo L100 a 42kHz por 360s, para se obter uma solubilização mais homogênea, além disso, esta tinta foi de uso exclusivo da A4, conforme Figura 12.

Figura 12 - Processo de Produção da tinta à base de NTCs.

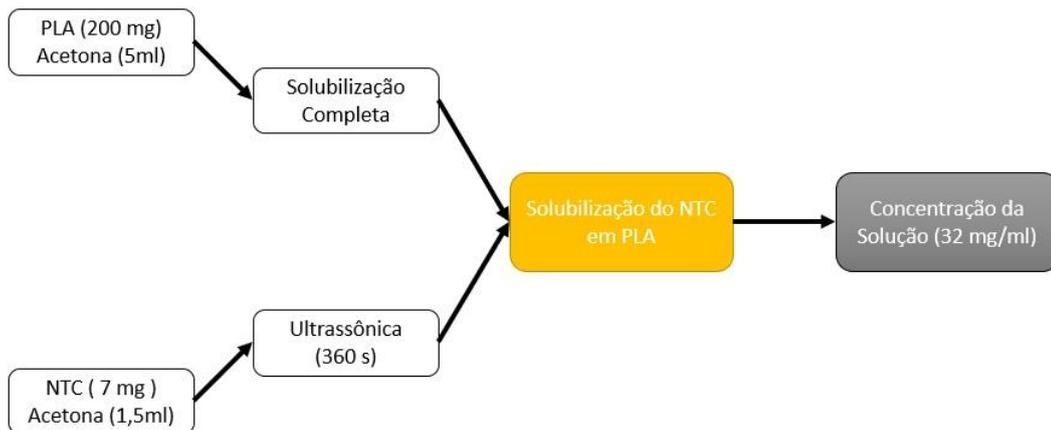


Fonte: Autoria própria.

A tinta à base de PLA/NTCs foi produzida conforme mostrado no fluxograma da Figura 13. A preparação considerou um padrão específico, em que se teve três vias até se chegar a tinta final: (I) Primeiro, utilizando um agitador magnético Fisatom com rotação nível 4 e aquecimento a 60°C, foi degradado 200mg de filamento de PLA em 5ml de acetona PA, seguido por tratamento a 42kHz usando uma lavadora ultrassônica Schuster modelo L100 durante 360s

para se obter uma solubilização mais homogênea. (II) Em outro recipiente foram dispersados 7mg de NTCs em 1,5ml de acetona a 40kHz durante 360s. (III) A solução de PLA foi adicionada à solução de NTCs (Vias I e II, respectivamente) e, essa mistura foi tratada em banho ultrassônico e agitador magnético com os mesmos parâmetros anteriores, resultando em uma tinta à base de PLA/NTCs (concentração de 32mg/ml), a qual foi utilizada nos processos de manufatura dos sensores A2 e A3.

Figura 13 - Processo de Produção da tinta à base de PLA/NTCs.

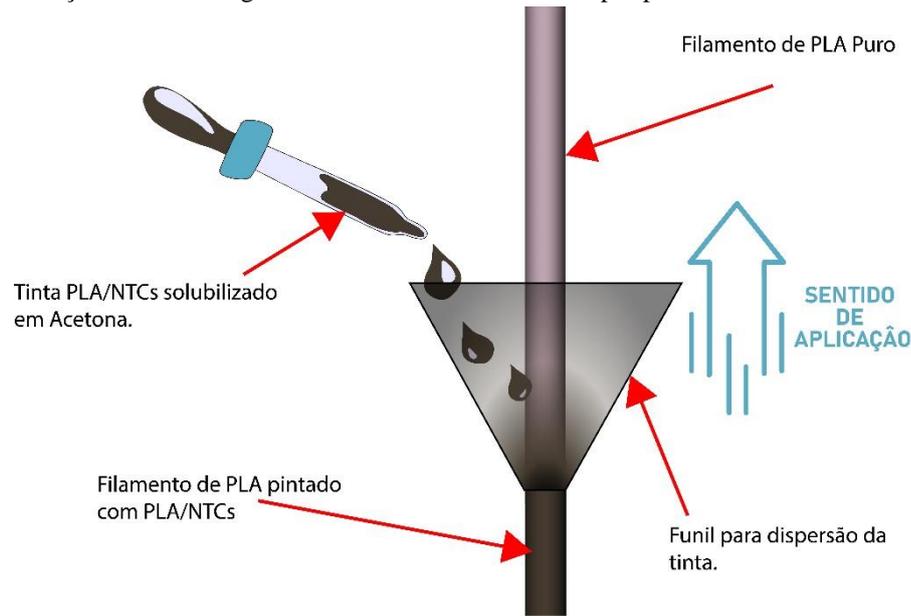


Fonte: Autoria própria.

3.2.2 - Método da Pintura Imersiva Invertida (MPII)

Conforme ilustrado na Figura 14, a metodologia denominada Pintura Imersiva Invertida (MPII) consistiu em: (I) Encaixar um funil (diâmetro inferior: 1,75mm) em umas das extremidades do filamento de PLA (como recebido); (II) Colocar a tinta de PLA/NTCs no funil e (III) puxá-lo em sentido ascendente, promovendo a dispersão da tinta sobre a superfície do filamento até seu comprimento de 70cm. O método adotou duas demãos de aplicação, com um períodos de secagem de 2h entre a primeira para segunda demão e, 5h após o término da segunda camada, em temperatura ambiente. O filamento nanoestruturado resultante deste processo passou pela impressora 3D, sendo fundido em um bico de 0,2mm, transformando-se em na peça 3D em formato de serpentina que, posteriormente, foi imersa na tinta de PLA/NTCs, resultando no sensor A3.

Figura 14 - Ilustração da metodologia de revestimento do filamento por pintura Imersiva Invertida.



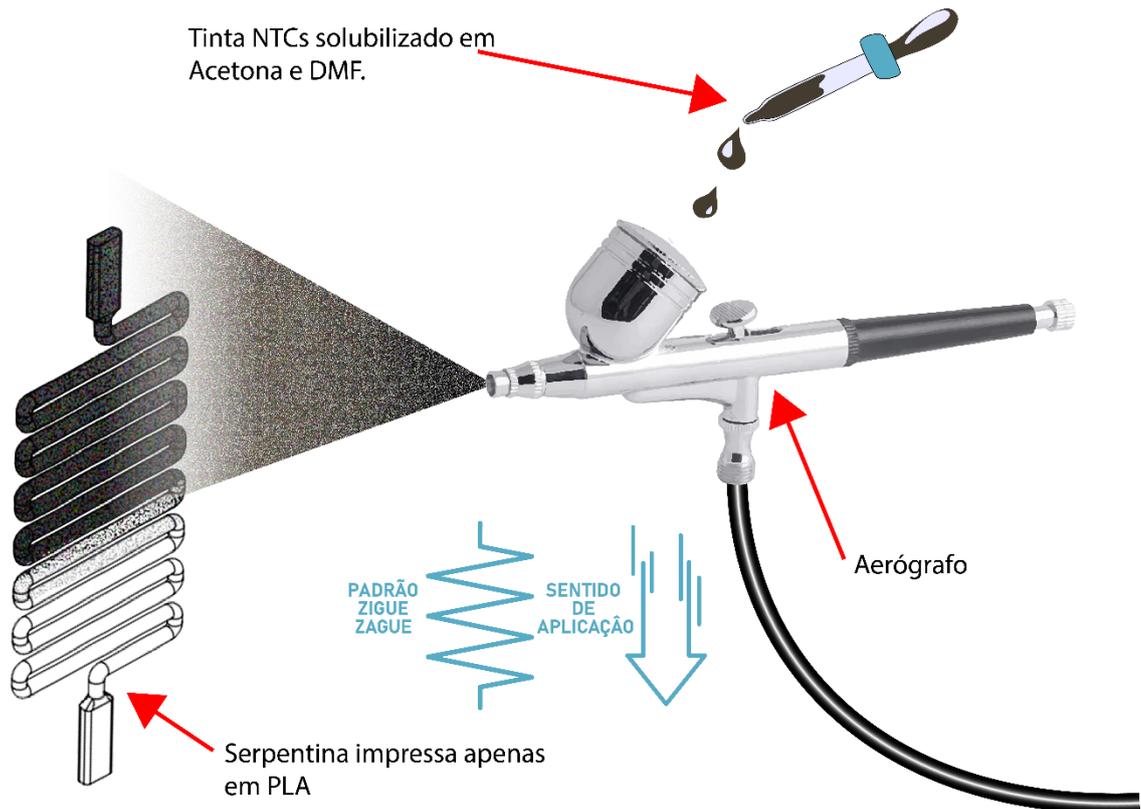
Fonte: Autoria Própria.

3.2.3 - Método de Pintura por Aerógrafo.

O equipamento aerógrafo é uma ferramenta versátil e amplamente utilizada em diferentes áreas, como artes visuais, *design*, ilustração e modelagem. Consiste em uma pistola conectada a um compressor de ar e a aplicação de tinta de forma controlada e precisa. Sua capacidade de produzir linhas finas, gradientes suaves e efeitos de textura torna-o indispensável para artistas e profissionais que buscam resultados de alta qualidade.

Este método foi utilizado apenas para o revestimento da peça 3D como impressa, ou seja, a pintura foi realizada diretamente na serpentina impressa somente com filamento PLA (como recebido), resultando no sensor A4. Para isso, utilizou-se um aerógrafo da marca registrada Vonder (com ponteira de 0,4mm) seguindo um sentido e padrão geométrico de aplicação em forma de zigue-zague, como ilustrado na Figura 15. Foi utilizado uma cola dupla face para fixar a serpentina em uma parede e um papel para receber o restante das camadas de aplicações de tinta, conforme mostrado no APÊNDICE C.

Figura 15 - Ilustração da metodologia de revestimento utilizando pintura por Aerógrafo.



Fonte: Autoria Própria.

Em cada demão de pintura, a serpentina foi colocada sobre um agitador magnético Fisatom configurado para aquecimento a 40°C durante 30s, com o intuito de evaporar os solventes e preservar a adesão dos NTCs sobre a topologia do polímero, seguido da verificação da resistência elétrica do sensor usando um picoamperímetro Keithley modelo 6487. Após esses procedimentos, aguardou-se 15min para iniciar outra demão. Ao total foram realizadas 10 demãos, sendo observado que a partir da 8ª demão a resistência tendeu a aumentar.

3.3 - Caracterizações dos sensores

3.3.1 - Caracterização Morfológica - MEV

A caracterização morfológica das Amostras A1-A4 foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da empresa TESCAN Brasil, modelo MIRA 3, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG). Assim, tal equipamento atua por meio da emissão de campo gerados por um canhão (FEG – *Field Emission Gun*) do tipo Schottky de alto brilho. O potencial de aceleração utilizado foram

a 5KV e 10kV, no modo elétrons secundários (SE, do inglês *Secondary Electrons*), com distâncias de trabalho de: 9,06mm; 9,41mm; 9,44mm; 9,85mm; 9,95mm; 10,72mm; 11,04mm e 11,63mm.

3.3.2 - Caracterização vibracional – Raman

As amostras tanto de PLA (como recebido) quanto as nanoestruturadas com nanotubos de carbono, logo após suas produções, foram submetidas à caracterização vibracional por meio da técnica fotônica de espectroscopia Raman no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (LEVAP) localizado na UFPA . O equipamento utilizado foi o LAbRAM HR Evolution da Horiba (mostrado na Figura 16) que, possui recursos avançados para medições e uma riqueza de detalhes com maior eficácia e segurança. A configuração utilizada considerou que as amostras poderiam ser prejudicadas por variações de potências maiores do laser, então foi utilizado um filtro de 5% de potência e esta foi ajustada em 9,46mW, usando um comprimento de onda de 633nm, com 2 acumulações de 200s. E por fim, foi utilizado o *software PeakFit* para análise e ajuste dos espectros obtidos.

Figura 16 - Espectrômetro Raman modelo LAbRAM HR Evolution.



Fonte: Adaptado de Horiba (2022).

3.3.3 - Caracterização elétrica

Os sensores A1, A2, A3 e A4 (como produzidos) foram inicialmente submetidos a um “choque eletrônico” que, consistiu em submetê-los a uma tensão elétrica de 500V utilizando um picoamperímetro Keithley modelo 6487, visando o alinhamento do fluxo dos portadores de carga. Posteriormente, usando esse mesmo equipamento, foram realizadas medidas de corrente versus tensão ($I \times V$) via método de duas pontas, aplicando voltagens de -10V até 10V (em

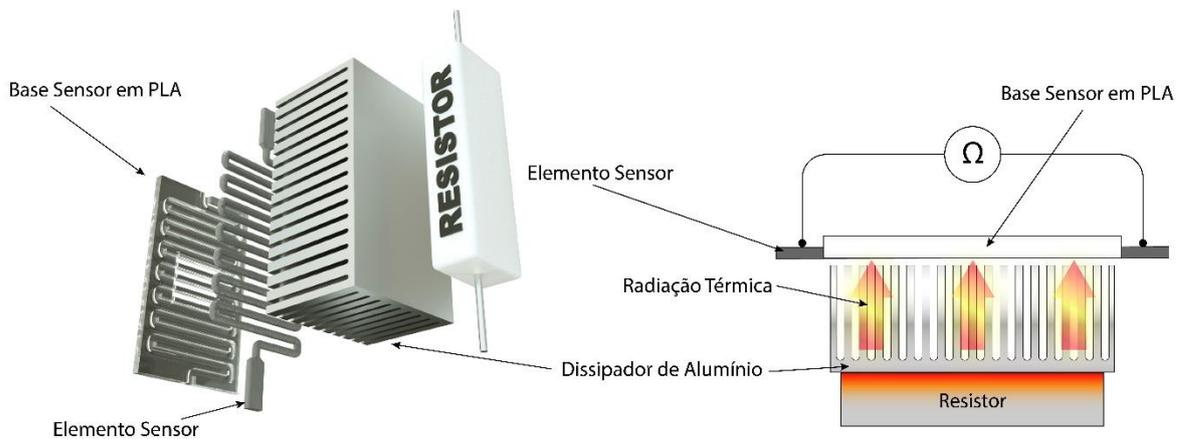
intervalos de 1V) sob condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Para isso, os sensores foram mantidos em uma câmara hermética, com blindagem eletrostática.

3.3.4 - Caracterização termorresistiva

Os testes termorresistivos objetivaram avaliar o comportamento resistivo dos sensores mediante variações de temperaturas em faixas corpóreas e de câmaras frias. Para isso, utilizou-se um picoamperímetro Keithley modelo 6487 no modo de configuração de medição de resistência elétrica.

Para temperaturas positivas, os sensores A1, A2 e A4 foram submetidos a 4 testes com 3 ciclos de aquecimento/resfriamento (somando 12 ciclos completos), no intervalo de 35 a 45°C, para verificar sua reprodutibilidade e possível degradação. O sensor A3 queimou durante a tentativa do 2º teste (devido uma falta de calibração na fonte de aquecimento) e, por isso, foi testado uma única vez com 3 ciclos completos. Todos os testes foram realizados em isolamento térmico, tendo como fonte de calor um resistor de 18Ω e potência de 20W, enquanto o resfriamento ocorreu por troca de calor com o ambiente mediado por um dissipador de alumínio que abrange o sensor em toda sua extensão, conforme ilustrado na Figura 17. A temperatura nos sensores foi monitorada por um termômetro infravermelho TD-995.

Figura 17 - Ilustração esquemática da configuração experimental do teste termorresistivo para temperaturas positivas.

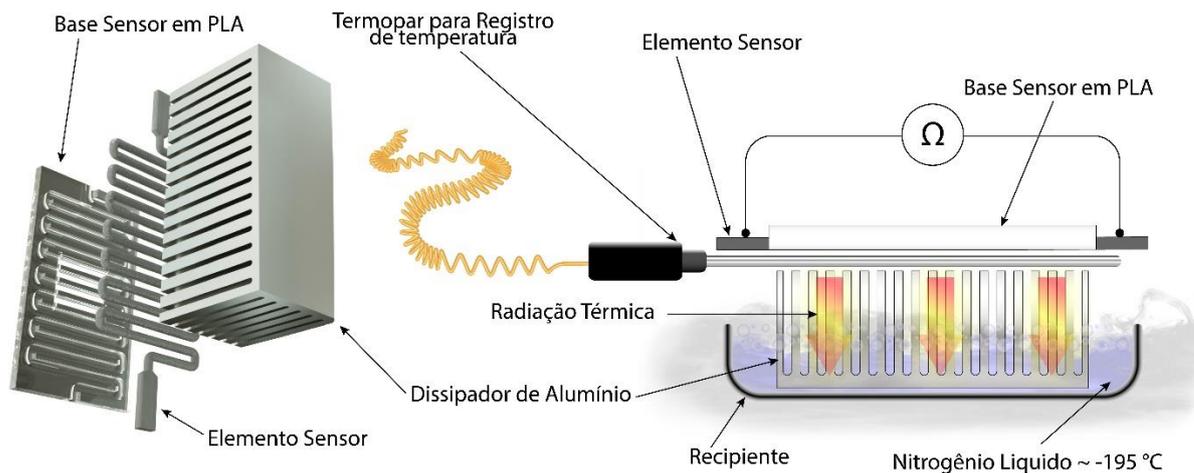


Fonte: Autoria Própria.

Para temperaturas negativas, os sensores A1, A2 e A4 foram submetidos a 1 ciclo completo de resfriamento/aquecimento, no intervalo de 5 a -40°C, para verificar sua resposta às condições de refrigeração. O sensor A3 não foi testado pelo motivo mencionado

anteriormente. Todos os testes foram realizados em isolamento térmico, usando um dissipador de alumínio imerso em nitrogênio líquido como fonte de refrigeração, enquanto o aquecimento ocorreu por troca de calor com o ambiente após a evaporação total do nitrogênio, conforme ilustrado na Figura 18. A temperatura nos sensores foi monitorada por um termômetro termopar tipo K de um multímetro automotivo digital Minipa modelo MA-120A.

Figura 18 - Ilustração esquemática da configuração experimental do teste termorresistivo para temperaturas negativas.



Fonte: Autoria Própria.

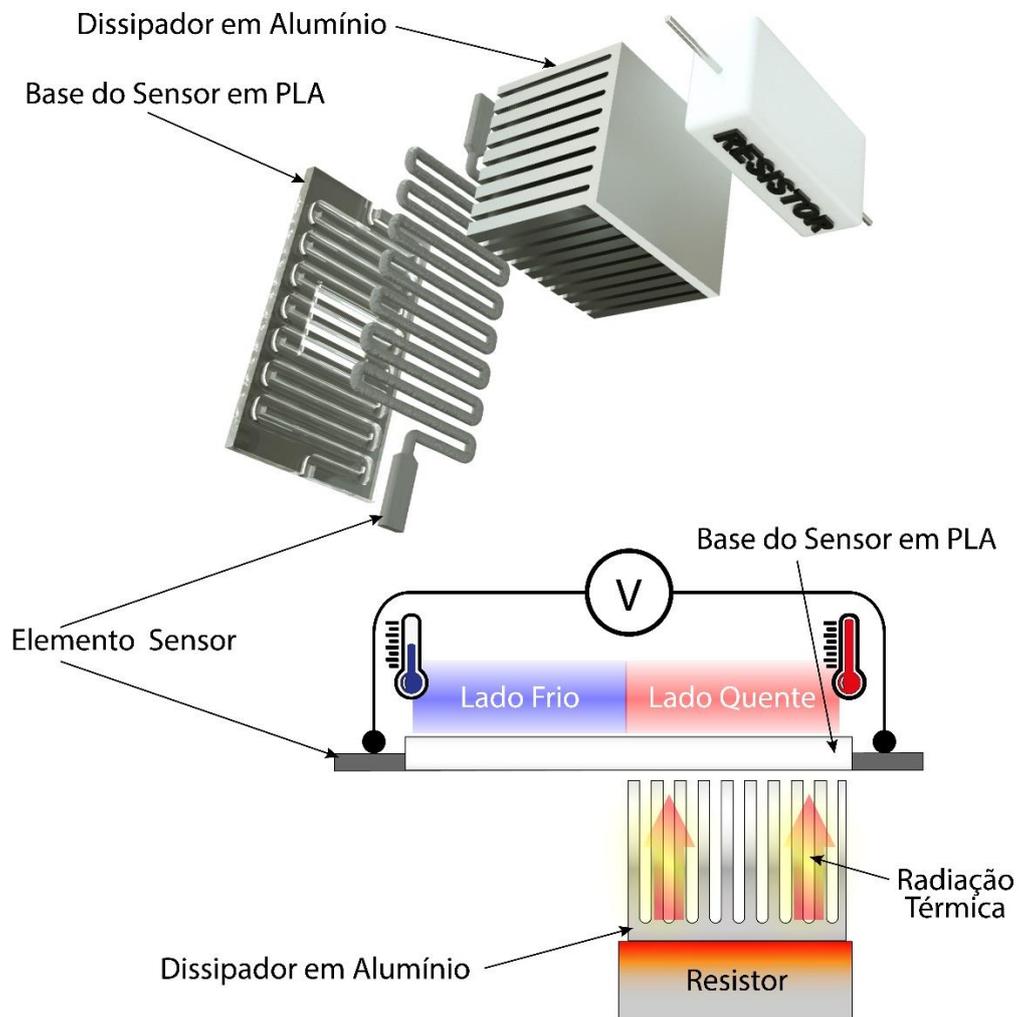
3.3.5 - Caracterização termoelétrica

Os testes termoelétricos foram realizados em uma câmara isolada termicamente e que possui também uma blindagem eletrostática para atenuar possíveis interferências externas. Para isso, baseado no princípio do efeito Seebeck, um gradiente de temperatura nos sensores A2, A3 e A4 foi gerado pela formação de regiões quente e fria em suas extremidades, enquanto a possível diferença de potencial gerada foi mensurada pelo método de duas pontas usando um multímetro digital MINIPA ET-2232 conectado via USB a um computador com o software de gerenciamento ET-2077-2232 v3.03. As temperaturas nas regiões quente e fria foram mensuradas por dois termômetros infravermelhos TD-955 que, ficaram posicionados nas regiões de contato impressas (nos extremos das peças). O teste termoelétrico do sensor A3 foi realizado antes do mesmo ter sido danificado.

Os lados quentes dos sensores foram gerados pela radiação infravermelha emitida por um dissipador de alumínio aquecido por um resistor de 18Ω e potência de 20W. Esse dissipador ficou posicionado somente na metade da parte inferior do sensor, conforme ilustrado na Figura

19. Os lados frios ficaram sujeitos às trocas de calor com ambiente, mantendo-se assim, com menor temperatura.

Figura 19 - Ilustração esquemática da configuração experimental do teste termoelétrico dos sensores nanoestruturados.



Fonte: Autoria Própria.

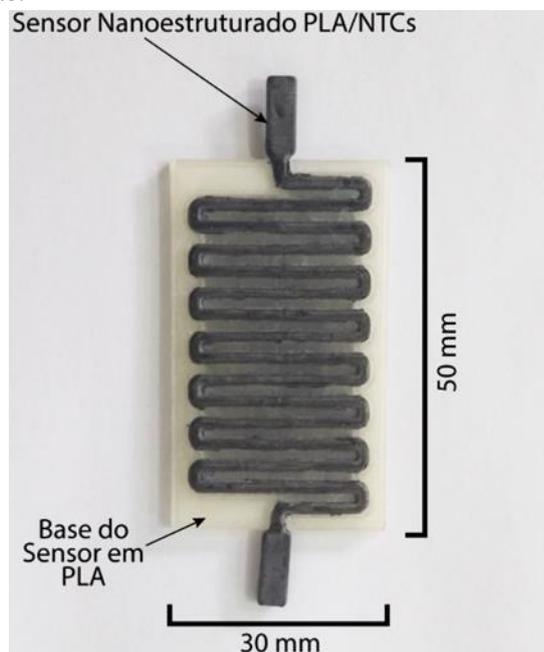
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados os resultados referentes à produção dos sensores, sendo a impressão destes dispositivos em formato retangular/serpentina, totalizando três dispositivos nanoestruturados e um somente em PLA. Além disso, serão apresentadas as suas características morfológicas, vibracionais e respostas sensitivas (termorresistiva e/ou termoeétrica).

4.1 - Sensores 3D manufacturados

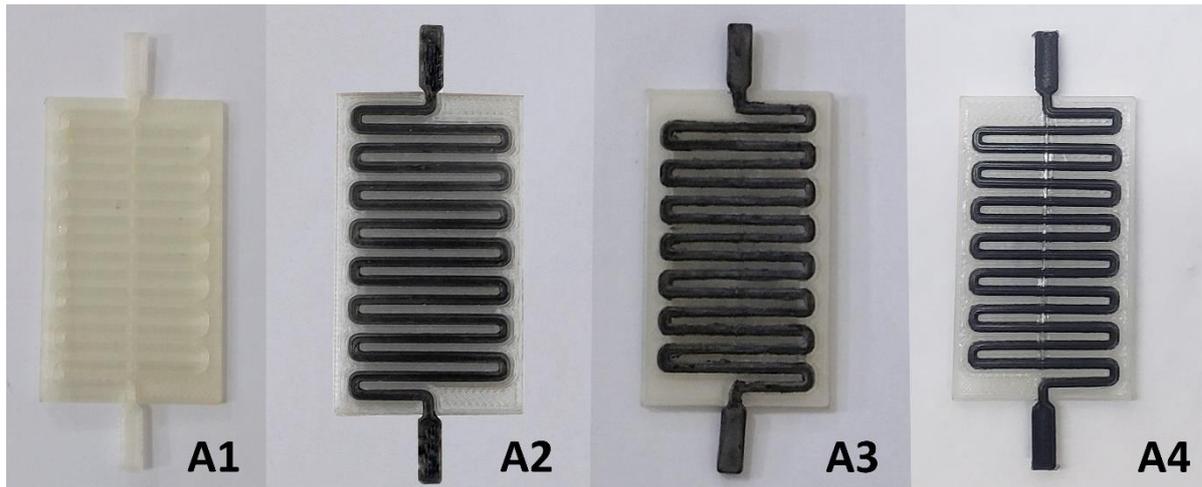
Os quatro sensores (A1, A2, A3 e A4) foram impressos via manufatura aditiva FDM de em conformidade com a modelagem e, posteriormente, revestidos de acordo com a metodologia apresentada anteriormente. Os sensores em formato de serpentinas foram encaixados na base de PLA (cujas dimensões são apresentadas na Figura 20), reduzindo sua flexibilidade e possíveis deformações. Além disso, como pode ser observado na Figura 21, a inserção de nanotubos de carbono modificou a aparência transparente da serpentina impressa em PLA, deixando-a com tons próximos ao preto. Além disso, observou-se que o método de pintura via aerógrafo resulta em um revestimento aparentemente mais uniforme.

Figura 20 - Sensor Nanoestruturado A3 (PLA/NTCs@PLA/NTCs) impresso em PLA/NTCs e revestido com tinta de PLA/NTCs por imersão.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 21 - Sensores 3D produzidos: A1 (PLA); A2 (PLA@PLA/NTCs); A3 (PLA/NTCs@PLA/NTCs) e A4 (PLA@NTCs).



Fonte: Autoria Própria.

Para a produção final de A3, optou-se pela imersão da serpentina impressa em PLA/NTCs em um pequeno recipiente com a tinta PLA/NTCs (resultando em PLA/NTCs@PLA/NTCs), com o intuito de fazer o revestimento externo pós impressão da peça, como observado na Figura 22. Tal metodologia buscou analisar os efeitos deste tipo de adição de revestimento nanoestruturado. Assim, de acordo com Montinaro et al. (2014), entendendo que os nanotubos de carbono atuam como reforços estruturais, aumentando a rigidez e a resistência do PLA, enquanto conferem condutividade elétrica ao sistema, estima-se que o revestimento externo pode melhorar a resistência à corrosão e proteger o PLA contra a degradação ambiental.

Figura 22 – Resultado da segunda camada de aplicação de tinta PLA/NTCs no sensor A3.



Fonte: Autoria Própria

4.2 - Morfologia microestrutural dos sensores

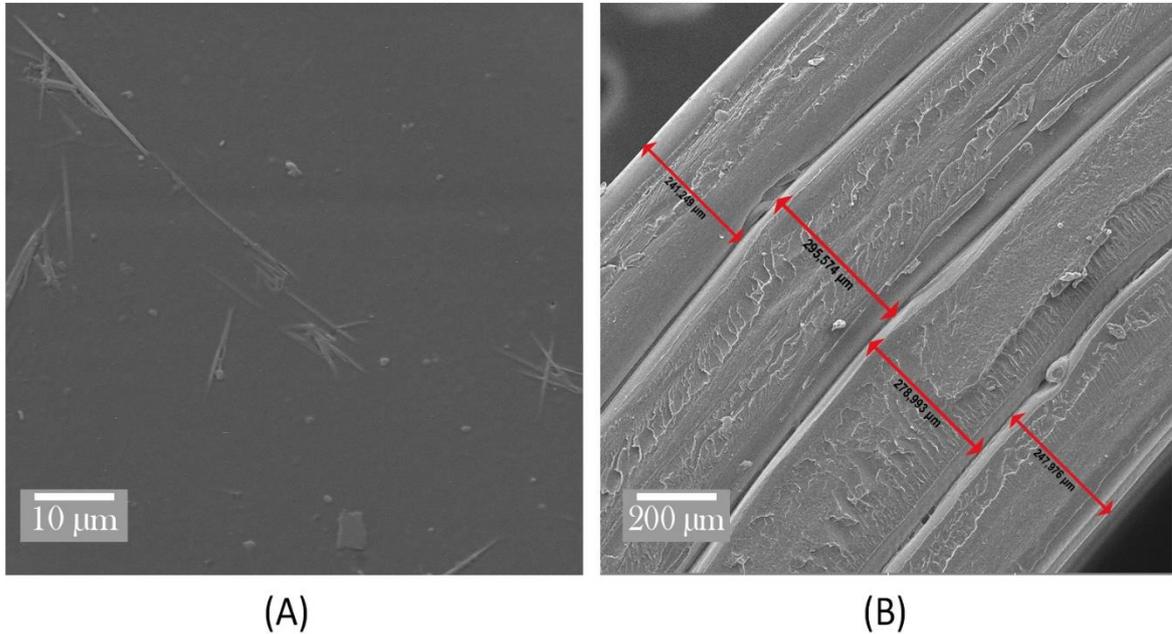
A análise morfológica em fraturas de amostras é uma abordagem crucial para a caracterização de nanocompósitos poliméricos contendo nanotubos de carbono. Essa técnica permite a observação detalhada da secção transversal do material, fornecendo informações valiosas sobre a distribuição, a interação e a integridade dos nanotubos de carbono dentro da matriz polimérica. Um estudo proposto por Guerreiro et al. (2021), investigou a possibilidade de reduzir o peso de cabos elétricos em aplicações automotivas substituindo parte da tela metálica por nanocompósitos poliméricos condutores de eletricidade com nanotubos de carbono e a utilização do MEV se fez de suma importância para verificar uma boa dispersão do nanocompósito.

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a seção transversal dos filamentos, permitindo uma avaliação detalhada da distribuição e interação dos NTCs dentro da matriz polimérica. Além disso, por meio da análise de fraturas por MEV, é possível inferir características como a morfologia da interface, a aderência entre os componentes e a dispersão dos nanotubos de carbono. Assim, micrografia da Figura 23 evidencia duas regiões importantes do material à base de PLA. Em (A) é notório a presença do PLA com poucas imperfeições. Ou seja, em uma amostra composta exclusivamente por PLA Poli (ácido lático), espera-se evidenciar uma morfologia característica desse polímero. Com isso, é perceptível a presença de uma estrutura granular e homogênea, com uma superfície lisa sem a presença de fases distintas ou grandes aglomerados. As imagens de MEV revelam uma distribuição uniforme de partículas de PLA, indicando uma boa dispersão do polímero.

Um estudo, proposto por Vayshbeyn et al. (2023), analisou a abrangência das misturas baseadas em PLA e outros polímeros, e constatou que a morfologia PLA é uniforme e plana, sendo amplamente estudada através da Microscopia Eletrônica de Varredura, fator este advindo de sua cristalinidade o que contribui para uma melhor resistência e estabilidade, tal estrutura também contribui para a biocompatibilidade do material. Assim, ao rever a figura 23 (B), em que devido o processo de manufatura aditiva, é possível identificar detalhes microestruturais como a presença de fibras poliméricas e sua orientação. É apresentada camadas por camadas fundidas depositadas via processo de manufatura aditiva, sendo possível identificar por meio das setas em vermelhas uma espessura de $265,95 \pm 25,70\mu\text{m}$ das camadas nessa região de corte do material (transversal). Por meio das análises das imagens, verificou-se uma boa integridade da superfície e a quase ausência de defeitos, como trincas, poros ou irregularidades

significativas. Essas características são importantes para garantir a qualidade e a aplicabilidade do material.

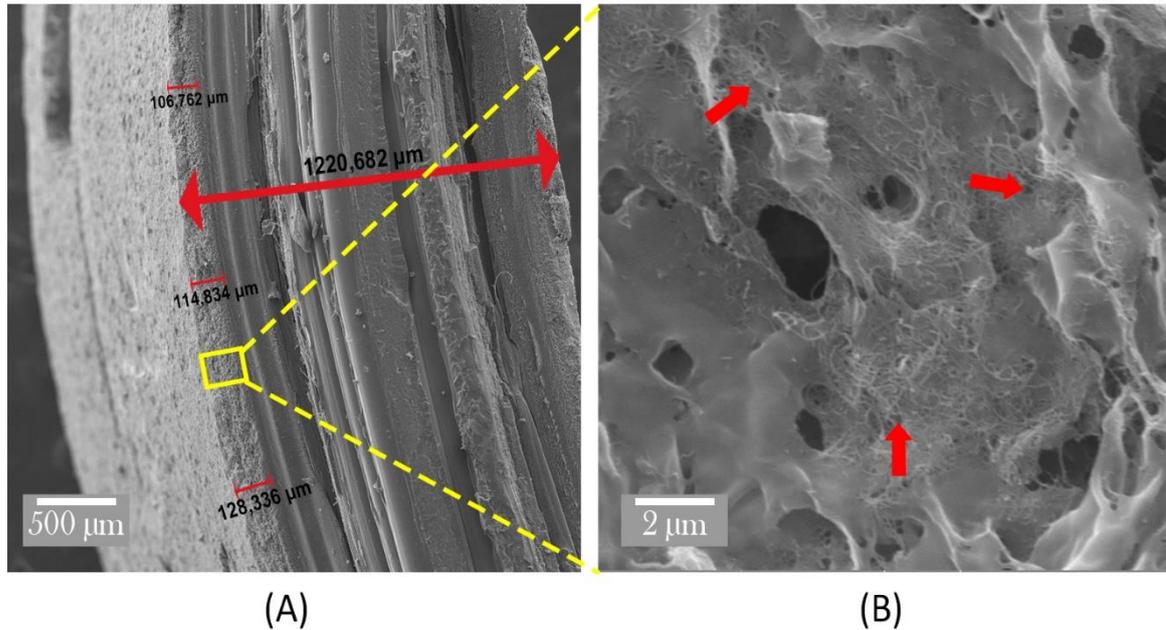
Figura 23 - Micrografias SEM do sensor de PLA (A1), com distâncias de trabalho de (A) 11,63mm e (B) 9,85mm e, ampliações de 8.130× e 306×, respectivamente.



Fonte: Autoria Própria.

As micrografias da Figura 24 referentes ao sensor A2 (PLA@PLA/NTCs) mostram a região transversal em (A), cuja ampliação em (B) permite identificar estruturas de PLA impregnadas por NTCs (setas vermelhas) aglomerados em sua superfície de morfologia trabecular, o que pode conferir propriedades específicas ao nanocompósito, como melhoria na condutividade elétrica (modificando sua resistência elétrica). Assim, como investigado por Zubkiewicz et al. (2020), a presença de NTCs na matriz polimérica promove o surgimento de uma rede de condução que aumenta a condutividade elétrica do material. E também, os nanotubos atuam como reforço mecânico, aumentando a resistência e a rigidez do material. Esta melhoria nas propriedades é atribuída à dispersão e a interação dos NTCs com a matriz polimérica. Nesta região de fato, pode-se observar os nanotubos na matriz do PLA. Além disso, é possível identificar as setas em vermelhas, em (A) Figura 24, com espessura de $116,64 \pm 10,90 \mu\text{m}$ do revestimento de NTCs identificado nessa região de fratura.

Figura 24 - Micrografias SEM do sensor nanoestruturado A2 (PLA@PLA/NTCs), com distâncias de trabalho de (A) 10,72mm e (B) 11,04mm e, ampliações de 151× e 18.300×, respectivamente.

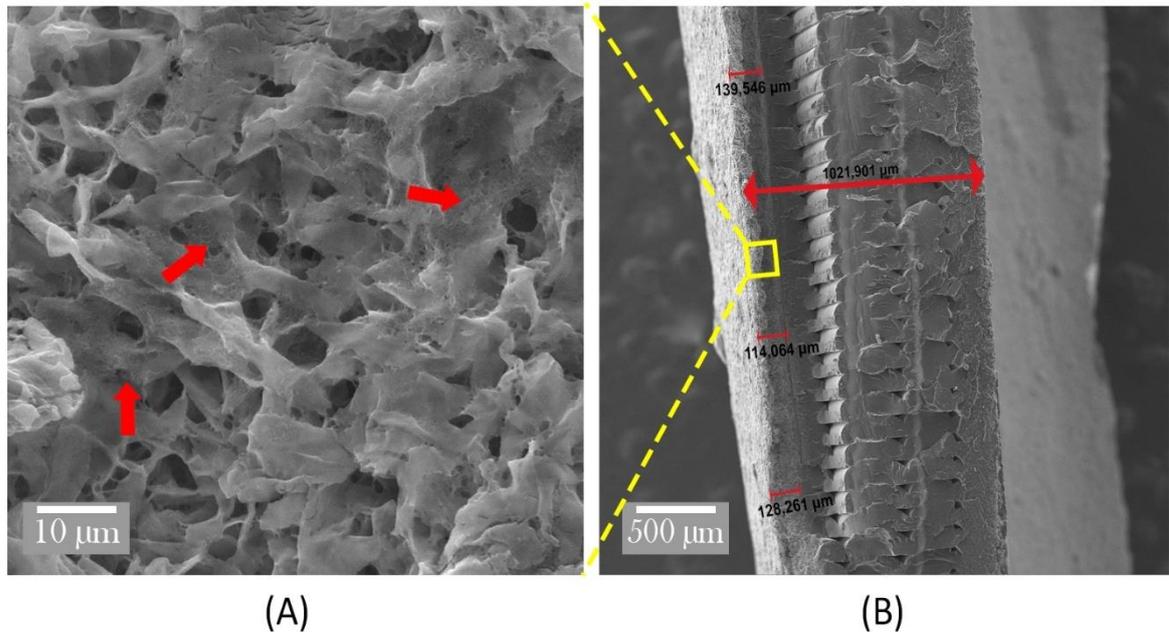


Fonte: Autoria Própria.

A análise de MEV na Figura 25 do sensor A3 (PLA/NTCs@PLA/NTCs) apresentou com êxito na identificação de nanotubos de carbono, revelando características importantes sobre a topologia da amostra. Em (A) os NTCs (setas vermelhas) proporcionam um aspecto distintivo nas imagens, evidenciando sua distribuição e interação com a morfologia trabecular da matriz polimérica. Os resultados de MEV revelam a dispersão dos nanotubos na matriz polimérica, indicando uma boa incorporação e aderência ao PLA.

Vale salientar, que o filamento nanoestruturado usado nessa impressão 3D resultou do processo de revestimento superficial pelo MPII. Por outro lado, tal análise morfológica também pode revelar a formação de agregados ou aglomerados de nanotubos, como em algumas pequenas regiões da Figura 25 (A), o que pode indicar uma dispersão ainda inadequada ou limitada interação efetiva com a matriz polimérica.

Figura 25 - Micrografias SEM do sensor nanoestruturado A3 (PLA/NTCs@PLA/NTCs), com distâncias de trabalho de (A) 9,06mm e (B) 9,41mm em (B) e, ampliações de 8.270× e 115×, respectivamente.



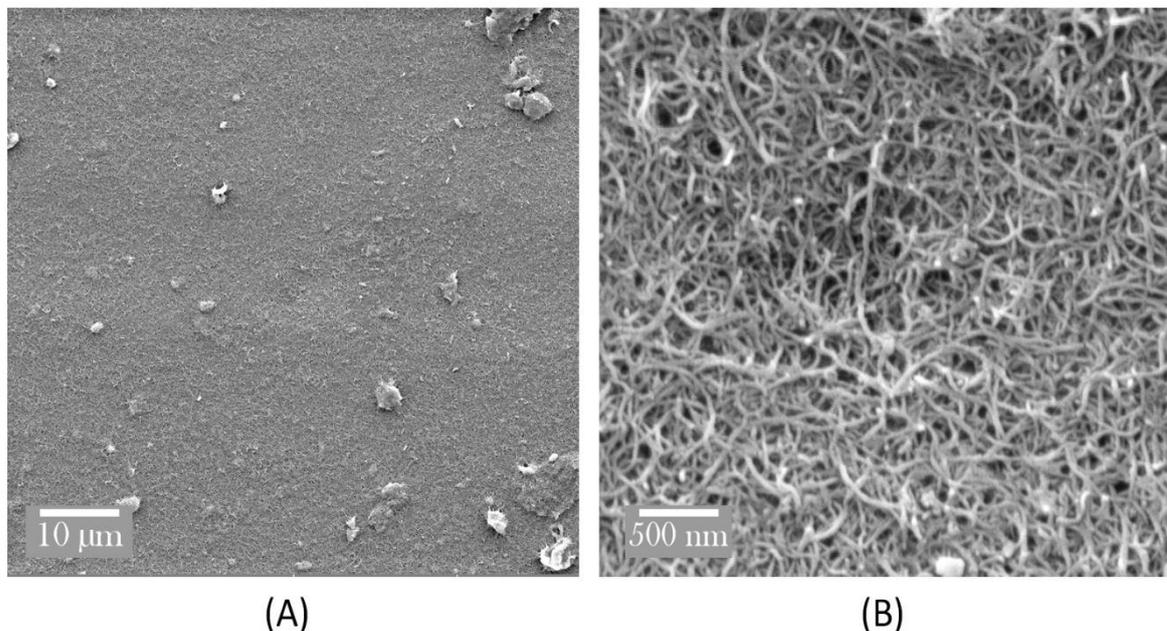
Fonte: Autoria Própria.

Adicionalmente, na Figura 25 (B) é possível observar a estrutura nanoscópica dos nanotubos de carbono, que se destacam na superfície da matriz, conferindo uma textura rugosa. Essa morfologia favorece o aumento da área de contato entre os nanotubos e o PLA, o que pode resultar em melhorias elétricas ao nanocompósito. E também, é possível identificar as setas em vermelhas, em (B), com espessura de $127,29 \pm 12,77 \mu\text{m}$ do revestimento de NTCs identificado nessa região de fratura.

As micrografias da Figura 26 mostram a dispersão homogênea dos nanotubos de carbono sobre a matriz polimérica PLA no sensor A4 (PLA@NTCs). O processo de revestimento por aerógrafo, aplicado em tal material, pode apresentar limitações em termos de espessura e uniformidade do revestimento, o que pode influenciar nas propriedades finais do nanocompósito. Deste modo, é possível notar a presença de aglomerados em (A), cujas estruturas ocorrem quando os nanotubos de carbono não estão adequadamente dispersos na matriz, resultando em regiões com alta concentração de NTCs próximos uns aos outros. Esses aglomerados podem ter implicações significativas nas propriedades do nanocompósito. Por um lado, estes aglomerados densos e compactos podem fornecer maior reforço estrutural, contribuindo para um aumento da rigidez e resistência mecânica. Por outro lado, estes aglomerados mal dispersos podem criar descontinuidades na matriz, diminuindo a homogeneidade das propriedades e aumentando a fragilidade deste material.

Além disso, a formação de aglomerados de NTCs em altas porcentagens pode levar a uma diminuição nas propriedades mecânicas. Isso ocorre porque os aglomerados podem criar pontos de tensão na matriz do material, potencialmente levando a falhas prematuras. Porém, a tal formação de aglomerados pode beneficiar a condutividade elétrica do material, pois os aglomerados podem formar redes que facilitam o transporte de elétrons. Assim, o surgimento de aglomerados de NTCs é um fenômeno complexo que pode ter tanto efeitos positivos quanto negativos nas propriedades dos nanocompósito (TAMAYO-VEGAS et al., 2022). Além disso, a presença de aglomerados também pode influenciar a condutividade elétrica do nanocompósito.

Figura 26 - Micrografias SEM do sensor nanoestruturado A4 (PLA@NTCs), com distâncias de trabalho de (A) 9,95mm e (B) 9,44mm, e, ampliações de 7.920× e 92.300×, respectivamente.



Fonte: Autoria Própria.

Na micrografia da Figura 26 (B), é perceptível a presença de NTCs interligados na matriz. Tais estruturas interconectadas podem formar uma rede condutora contínua, promovendo maior condutividade elétrica. No entanto, se em outras regiões do material, não analisadas pelo MEV, tiver a presença de aglomerados isolados, a condutividade elétrica pode ser comprometida, uma vez que as rotas de condução podem ser interrompidas. Segundo Rubel et al. (2019), ao adicionar como elemento de reforço os NTCs ocorre um significativo fortalecimento a matriz base, ou seja, de suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Por outro lado, os nanotubos tendem a aglomerar dentro da estrutura da matriz, o que pode levar a problemas de dispersão destes e enfraquecer as propriedades dos compósitos. Tal aglomerados

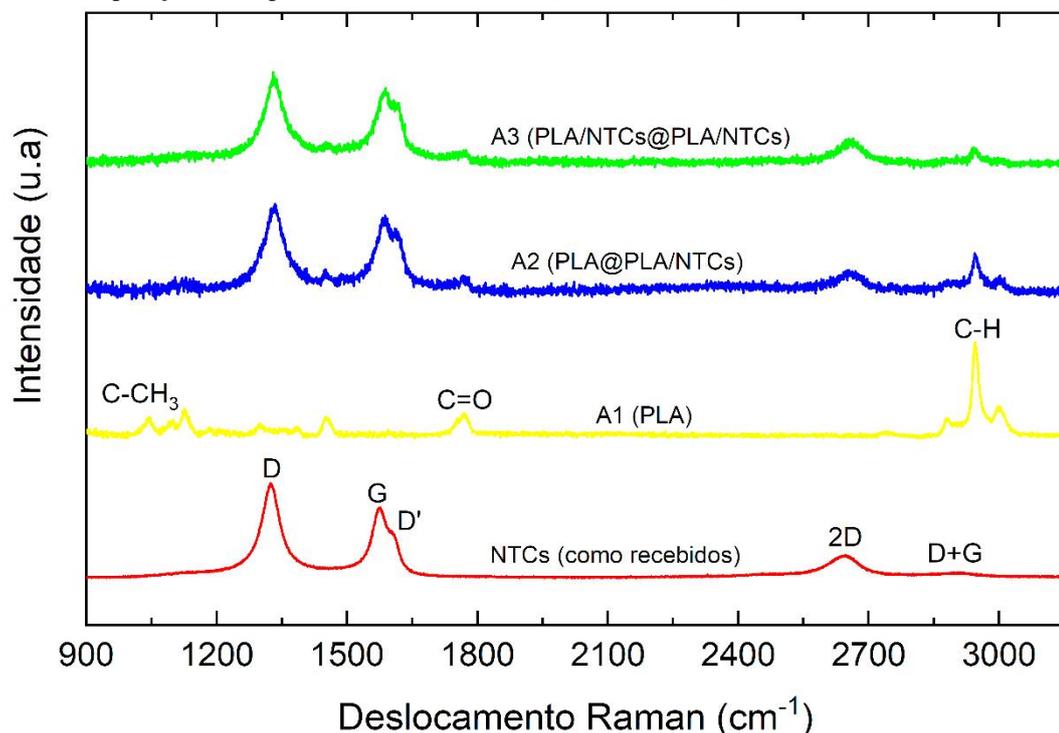
podem ser explicados pela “alta Afinidade” dos NTCs, o que fazem ocorrer essa atração e agrupamento, também vale ressaltar as forças de Van der Waals que contribuem para essas interações atrativas.

4.3 - Espectros Raman

Para o compósito de poli ácido láctico (PLA) com nanotubos de carbono, essa técnica se mostra uma ferramenta valiosa para fornecer informações sobre a estrutura e comportamento do material. Salcedo et al. (2021), conseguiu analisar nanocompósitos de PLA/NTCs ao observar alterações na intensidade e posição das bandas Raman, indicando interações entre as cadeias poliméricas e os nanotubos de carbono.

Na Figura 27 é comparado os espectros das amostras de NTCs (como recebido) e do sensor de PLA com os sensores nanoestruturados por diferentes rotas de revestimento. Assim, cada banda característica dos materiais utilizados forma evidenciadas nas assinaturas. Bem como, a pesquisa feita por Zhou et al. (2021) no qual investigaram a correlação entre a microestrutura e as propriedades funcionais de compósitos PLA/NTCs fabricados por manufatura aditiva, utilizando a espectroscopia Raman como uma técnica chave para a análise de defeitos estruturais e distribuição de carga nas amostras

Figura 27 - Comparação dos espectros Raman de: NTCs (como recebidos) e sensores A1, A2, A3.

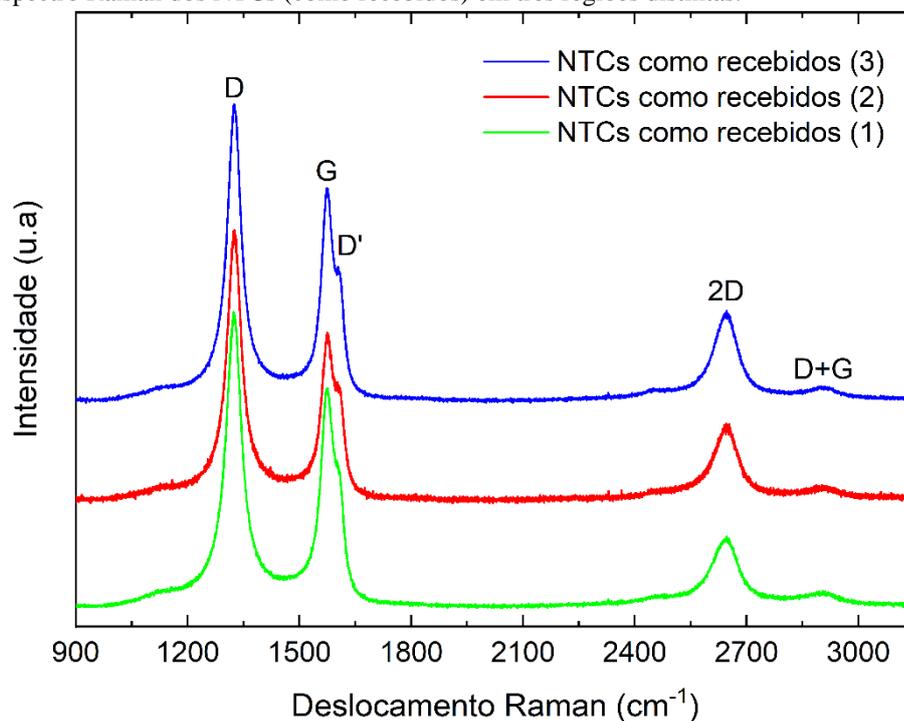


Fonte: Autoria Própria.

4.3.1 - Espectro Raman dos NTCs como recebidos

Na Figura 28 é apresentado o espectro dos NTCs de paredes múltiplas funcionalizados (como recebidos) utilizados na produção das tintas. Em 1324cm^{-1} , nota-se a presença da banda D (relacionada aos defeitos) e em 1573cm^{-1} , nota-se a banda G (relacionada às ligações C-C e que caracteriza a grafitação do material). A razão entre as intensidades da banda D e G (ID/IG) foi aproximadamente 1,20. A banda D' (em 1604cm^{-1}) aparece como um ombro em G. Segundo Popov et al. (2018), ao analisar o espectro Raman de NTCs, é necessário também considerar duas bandas: 2D e D+G. A banda 2D está relacionada aos modos vibracionais de alta frequência que envolvem uma combinação de processos de dispersão dupla de fônon, indicando a presença de NTCs de alta qualidade estrutural. A intensidade e a forma dessa banda fornecem informações valiosas sobre o número de camadas dos NTCs e a presença de defeitos estruturais. A banda D+G é uma combinação dos modos vibracionais D e G. Essa banda é observada em amostras com maior presença de defeitos estruturais, como irregularidades na rede de carbono. Assim, ao analisar o espectro da Figura 28, a maior intensidade da banda 2D (1,0) em comparação à intensidade D+G (0,75), representa uma maior qualidade estrutural.

Figura 28 - Espectro Raman dos NTCs (como recebidos) em três regiões distintas.



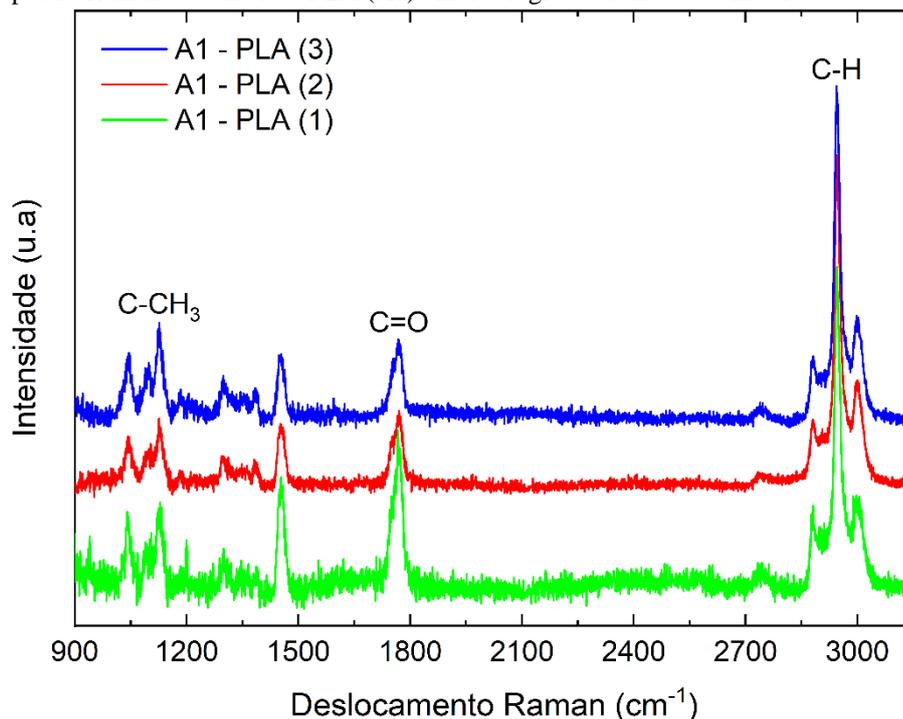
Fonte: Autoria Própria.

4.3.2 - Espectro Raman do sensor A1

Esta assinatura está diretamente associada a serpentina A1, na qual foram realizadas medições em três pontos diferentes da amostra, de uma extremidade a outra. É perceptível a homogeneidade do polímero, pois há poucas variações em seu espectro e isso fornece um excelente parâmetro de confiabilidade no filamento adotado que, serviu como base para esta pesquisa. O espectro Raman da amostra à base de PLA é apresentado na Figura 29.

O pico em 1771cm^{-1} fornece um indicativo do grupo funcional carbonila (C=O). Segundo Kowalewska et al. (2021), um pico também característico do PLA encontra-se em 1042cm^{-1} sendo associado ao carbono ligado ao radical metil (C-CH₃), assim como as bandas entre 2885 a 3000cm^{-1} , conforme Gan et al. (2019). Por outro lado, é importante considerar que, dependendo das condições de processamento e impressão 3D, podem ocorrer variações na cristalinidade e nas características estruturais do PLA, o que pode afetar as vibrações observadas no espectro.

Figura 29 - Espectro Raman do sensor de PLA (A1) em três regiões distintas da amostra.



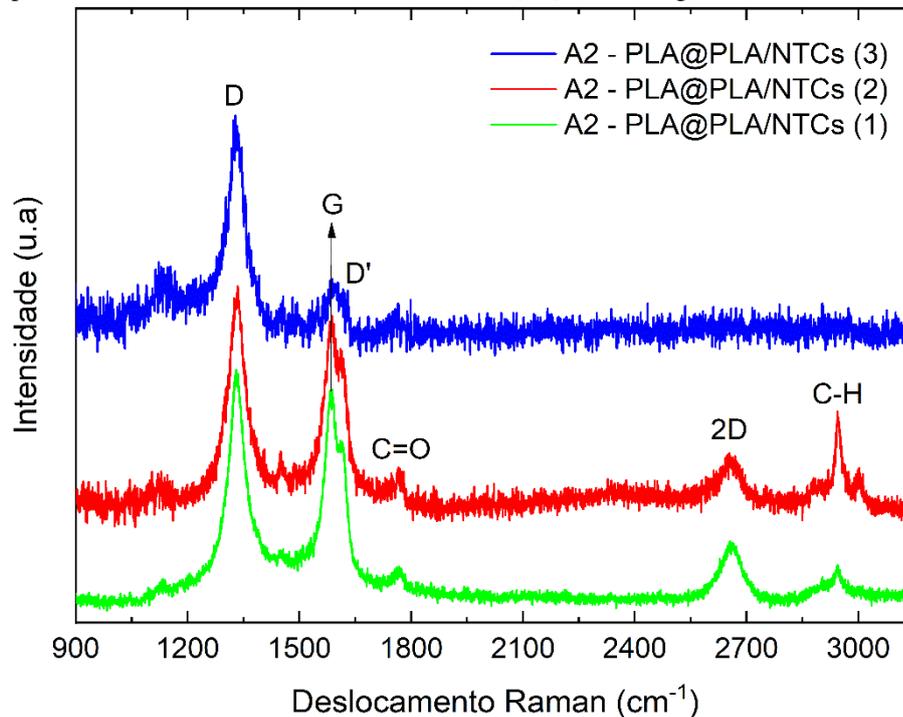
Fonte: Autoria Própria.

4.3.3 - Espectro Raman do sensor A2

A presença de deslocamentos ou mudanças na intensidade dos picos Raman pode indicar a formação de ligações ou interações entre os materiais. O espectro da Figura 30 representa a assinatura vibracional da serpentina A2, cujas frequências em 1329cm^{-1} e 1589cm^{-1} referem-se às bandas D e G, respectivamente, características dos NTCs como demonstrado na Figura 28, porém com variações em sua intensidade. Outro ponto relevante é a forma das bandas típicas dos nanotubos presente, dando o indicativo de que somente a pintura externa do sensor, não confere muita homogeneidade dos NTCs na superfície, necessitando de método adicional de revestimento.

Ao comparar com os picos da Figura 29, no qual se tem apenas o PLA, é perceptível algumas zonas de picos, em aproximadamente 1771cm^{-1} , referentes à estrutura do PLA. Outro ponto a se destacar em comparação à Figura 28 é a intensidade presente na banda D, o que pode ser entendida como possíveis defeitos nos NTCs e, também pode sugerir um material menos cristalino, visto que a banda D é associada a desordem na estrutura cristalina do carbono e está relacionada a modos vibracionais que envolvem a formação de ligações cruzadas (BOKOBZA et al., 2013; EVORA et al., 2018).

Figura 30 - Espectro Raman do sensor de PLA@PLA/NTCs (A2) em três regiões distintas da amostra.



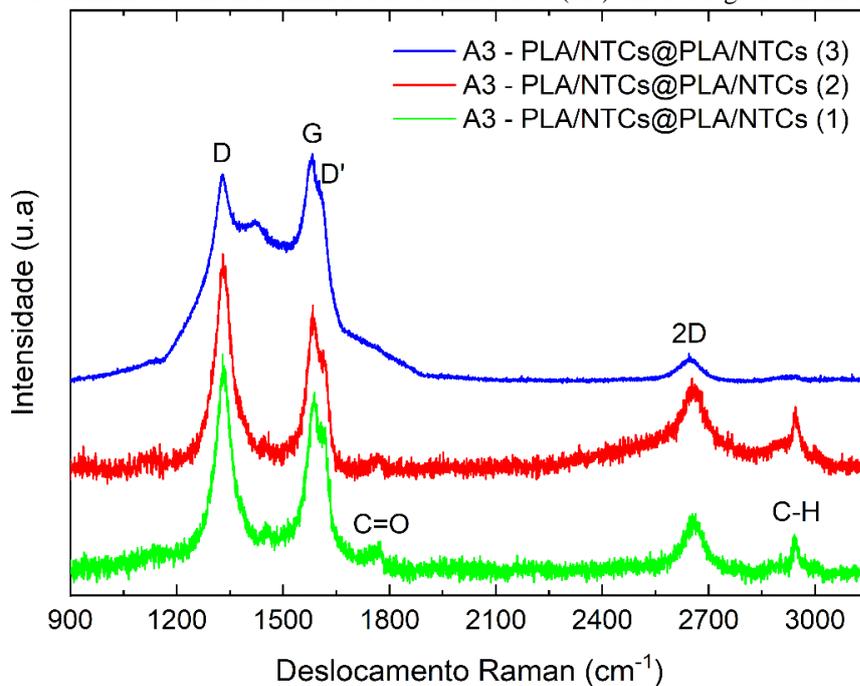
Fonte: Autoria Própria.

É importante considerar que a intensidade da banda D pode variar dependendo da qualidade e pureza dos nanotubos de carbono e do PLA utilizado. Uma intensidade muito alta na banda D pode indicar uma maior quantidade de defeitos estruturais, o que pode afetar as propriedades mecânicas e elétricas dos materiais. Para esta amostra a razão ID/IG foi aproximadamente 1,29. Adicionalmente, também foram observadas as bandas 2D e D+G em 2660cm^{-1} e 2945cm^{-1} , respectivamente.

4.3.4 - Espectro Raman do sensor A3

O espectro da Figura 31 representa a assinatura vibracional da serpentina A3 (impressa em 3D com filamento de PLA pintado com NTCs pelo Método da Pintura Imersiva Invertida e, posteriormente, imersa em tinta de PLA/NTCs). Nota-se que as bandas em 1330cm^{-1} e 1585cm^{-1} , referentes as bandas D e G dos NTCs, respectivamente, ficaram mais evidentemente uniformes (considerando as assinaturas dos três pontos da amostra), respaldando que a metodologia de inserção de NTCs antes e após a impressão 3D se torna interessante. Para esta amostra a razão ID/IG foi aproximadamente 1,08.

Figura 31 - Espectro Raman do sensor de PLA/NTCs@PLA/NTCs (A3) em três regiões distintas da amostra.



Fonte: Autoria Própria.

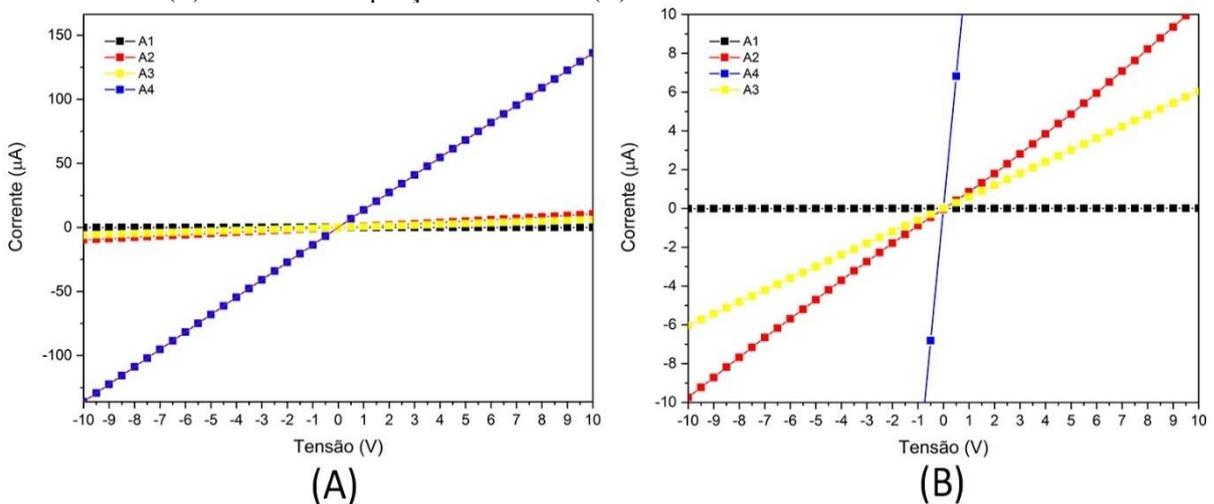
No entanto, em um dos pontos da amostra A3, como mostrado na Figura 31, observa-se que as bandas D+G reduziram no espectro Raman. Esse padrão pode indicar uma região da amostra com menor presença de defeitos estruturais, pois, de acordo com Bokobza et al. (2015), as bandas D+G fazem correspondência a um processo de espalhamento de 'inter-vale', que geralmente é induzido por defeito de dupla ressonância, neste cenário se faz menção a um processo específico que acontece no momento em que à luz interage com NTCs, com isso ocorre a transferência de elétrons de um vale de energia para outro, e a presença de defeitos no material ajuda nesse processo. Assim, há uma mudança na energia do fóton que é registrado pelo espectro como banda D+G.

No geral, além do filamento extrudado e pintado superficialmente ter bom resultado de acordo com o objetivo deste estudo, percebe-se também que os picos predominantes na assinatura do PLA foram suprimidos em algumas regiões, deixando o sensor com assinaturas espectrais mais próximas dos nanotubos de carbono.

4.4 - Curvas $I \times V$

Para melhor entendimento do comportamento elétrico dos sensores foi mensurada a corrente elétricas versus tensão elétrica ($I \times V$) na faixa de -10V a 10V. Para verificar se os sensores obedecem a 1ª lei de Ohm, ou seja, se há uma relação linear entre corrente e tensão. Os resultados obtidos em temperatura ambiente foram plotados no gráfico da Figura 32, comparando as curvas $I \times V$ das quatro amostras.

Figura 32 - Em (A) tem a curva $I \times V$ dos sensores A1, A2, A3 e A4, no intervalo de -10V a 10V, em temperatura ambiente e em (B) se tem uma ampliação da curva em (A).



Fonte: Autoria Própria.

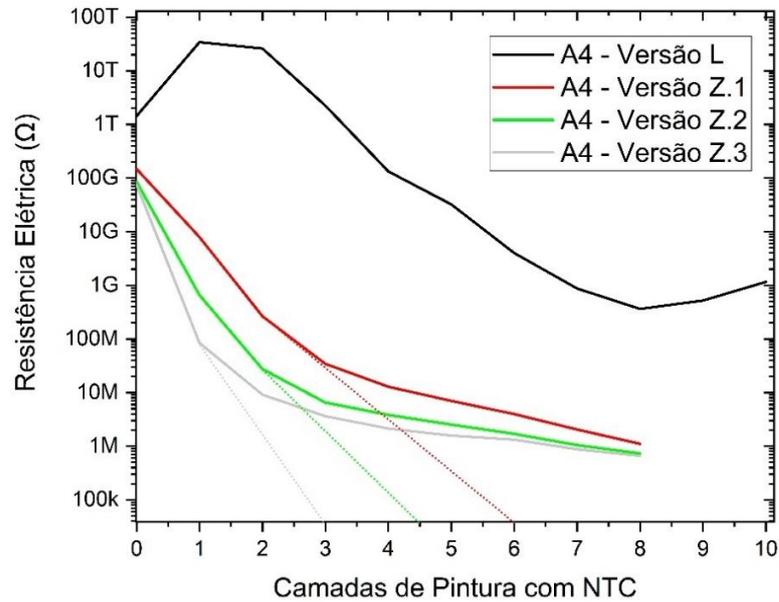
Assim, é perceptível que, na análise dos gráficos da Figura 32, a existência de um padrão ôhmico em que seguem uma ordem, em μA , de: $A4(-136,022 \text{ a } 136,232) > A2(-9,742 \text{ a } 10,527) > A3(-6,032 \text{ a } 6,040) > A1(0,009 \text{ a } 0,009)$, para um intervalo de -10 a 10 V. Com isso, A1 apresentou um comportamento retilíneo horizontal tendendo a uma corrente nula, inicialmente com $-0,009\mu\text{A}$, com pequenas variações até estabilizar com mesma corrente, ao atingir 10V e isso é respaldado pelo fato de A1 apresentar características morfológicas de um material isolante, ou seja, daquele que dificulta o fluxo de corrente elétrica. Além disso, essa linearidade da curva, que foi submetida nessa faixa de tensão, indica uma clara obediência deste material a Lei de Ohm. Já para A2, demonstrou-se um comportamento linear retilíneo crescente e isso sugere uma característica de condutor elétrico. Tal tendência dos valores de corrente que aumentam com o aumento da tensão, sugere que os NTCs no nanocompósito melhoram a condutividade elétrica do PLA, assim também para A3 e A4. Além disso, a A4, pelo fato de possuir uma resistência elétrica em kiloOhms, apresentou uma maior variação de corrente, que variou -136 até $136\mu\text{A}$ (de -10 até 10V, respectivamente). Tal análise de tensões negativas se faz necessária para verificar o comportamento da corrente quando ocorre a inversão do campo elétrico aplicado e isso pode fornecer informações sobre a homogeneidade e simetria do material compósito, em relação a dispersão dos NTCs em sua matriz polimérica.

4.5 - Curva de percolação do sensor A4

O primeiro método de pintura via aerógrafo (rotulado como versão L) adotou um padrão de pintura linear idêntico ao sentido de aplicação que, conforme ilustrado na Figura 33, resultou em um sensor A4 cujas resistências elétricas em função do aumento das camadas de tinta não apresentaram comportamento estável. Deste modo, adotou-se um segundo método de aplicação buscando acompanhar o formato da peça, em zigue-zague (rotulado como versão Z), o qual foi validado a partir da análise de três amostras A4 (rotuladas como Z.1, Z.2 e Z.3) que apresentaram curvas de resistências elétricas mais estáveis, como mostrado na Figura 33.

A curva de percolação que conceitualmente é importante na caracterização de materiais condutores, incluindo camadas de pintura com aditivos condutores, segundo Larin et al. (2021). Essa curva descreve a relação entre a fração volumétrica de partículas condutoras presentes na camada de pintura e a resistência elétrica resultante. E em um material isolante ao adicionar partículas condutoras (como nanotubos de carbono ou grafeno) à pintura, ocorre um fenômeno conhecido como percolação, assim, por meio dessa mudança na resistência, promove-se uma melhor sensibilidade e estabilidade elétrica no material.

Figura 33 - Resistência elétrica de amostras A4 em função das camadas de pintura via aerógrafo pelos métodos linear e zigue-zague. As linhas pontilhadas indicam os pontos de percolação de cada amostra.



Fonte: Autoria Própria.

Por sua vez, a percolação ocorre quando a fração de partículas condutoras atinge um limiar crítico, chamado de limite de percolação. Nesse ponto, caminhos condutores contínuos são formados através da rede interconectada das partículas condutoras, permitindo a passagem de corrente elétrica. Como resultado, a resistência elétrica das amostras Z.1, Z.2 e Z.3 diminuíram significativamente de $0,103 \pm 0,0397T\Omega$ para $0,834 \pm 0,2413M\Omega$ após aplicação de 8 camadas da tinta de NTCs. Com isso, é possível traçar linhas pontilhadas e tangentes, que darão os pontos de percolação de cada amostra, o que na Figura 33, pode ser entendido para Z.1= 6, Z.2=4,5 e Z.3=3 camadas de pintura com NTCs.

Por outro lado, à medida que a fração aumenta além do limite de percolação, ocorre uma queda acentuada na resistência elétrica, indicando a formação de caminhos condutores contínuos, como observado entre a 7ª e a 8ª camada de tinta para os sensores A4 revestidos pelo método em zigue-zague. À medida que a fração continua a aumentar, a resistência elétrica tende a se estabilizar em um valor mínimo. O estudo desta curva é importante para entender o comportamento elétrico das camadas de pintura com aditivos condutores. Ela fornece informações sobre a concentração ótima de partículas condutoras necessárias para obter propriedades elétricas desejadas, como condutividade adequada ou resistência elétrica baixa.

Assim, a curva de percolação é usada para otimizar a formulação de camadas de pintura condutoras, garantindo a qualidade e desempenho adequados em aplicações que exigem propriedades elétricas específicas. Portanto, é perceptível no gráfico da Figura 33 que, as resistências elétricas das amostras A4 resultantes da pintura via aerógrafo pelo método zigue-

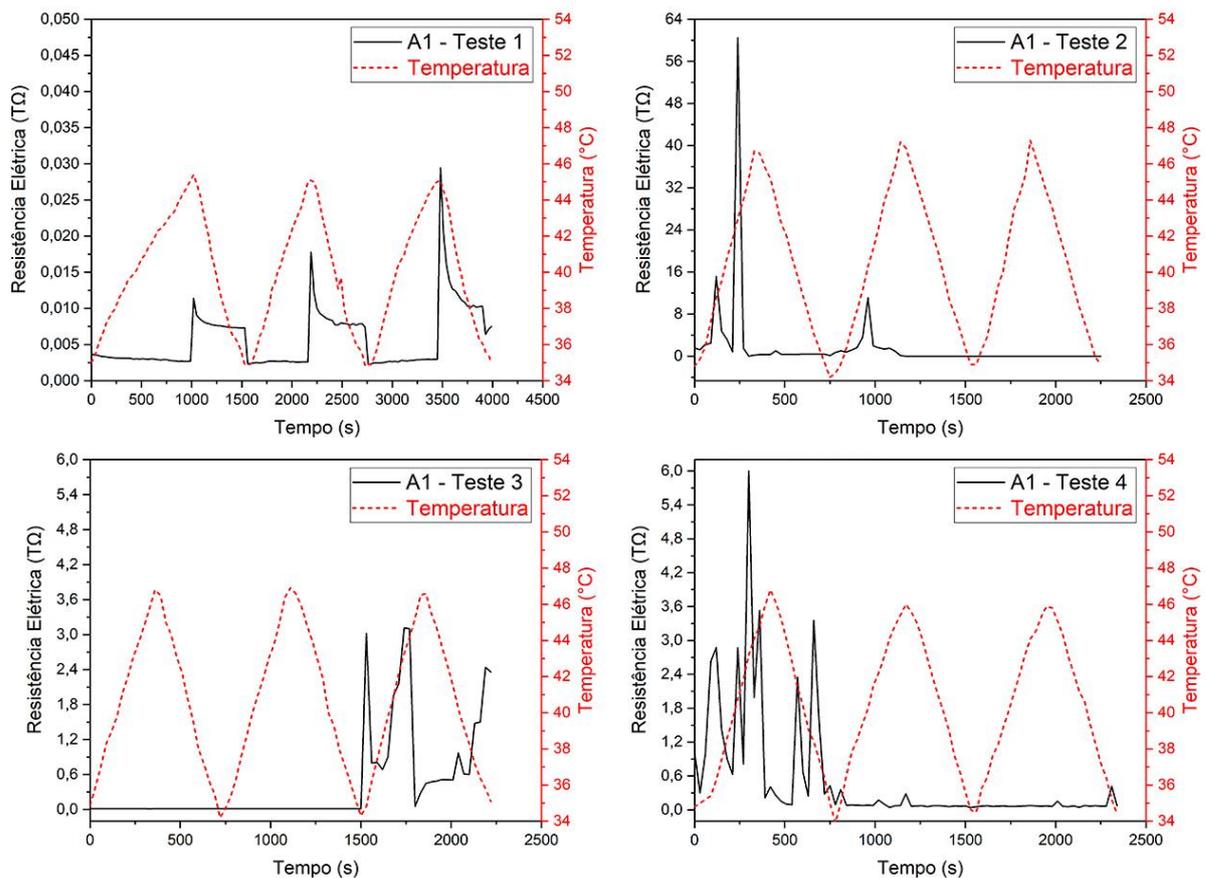
zague tendem a estabilizar na 8ª camada, sendo um forte indicativo de um padrão adequado de reprodutibilidade e, justificando o uso do sensor A4 proveniente de tal metodologia nos testes de termorresistência.

4.6 - Respostas termorresistivas para temperaturas positivas

4.6.1 - Sensor A1

Na análise dos gráficos da Figura 34 é necessário enfatizar que uma possível degradação do PLA ao longo do tempo, devido a ciclos repetidos de aquecimento e resfriamento, pode levar a uma diminuição da sensibilidade e precisão do sensor. Os quatro testes realizados no sensor de PLA revelaram padrões distintos nas respostas de resistência em relação à variação de temperatura.

Figura 34 - Respostas termorresistivas do sensor A1 para um total de 12 ciclos de aquecimento/resfriamento na faixa de 35 a 45°C.



Fonte: Autoria Própria.

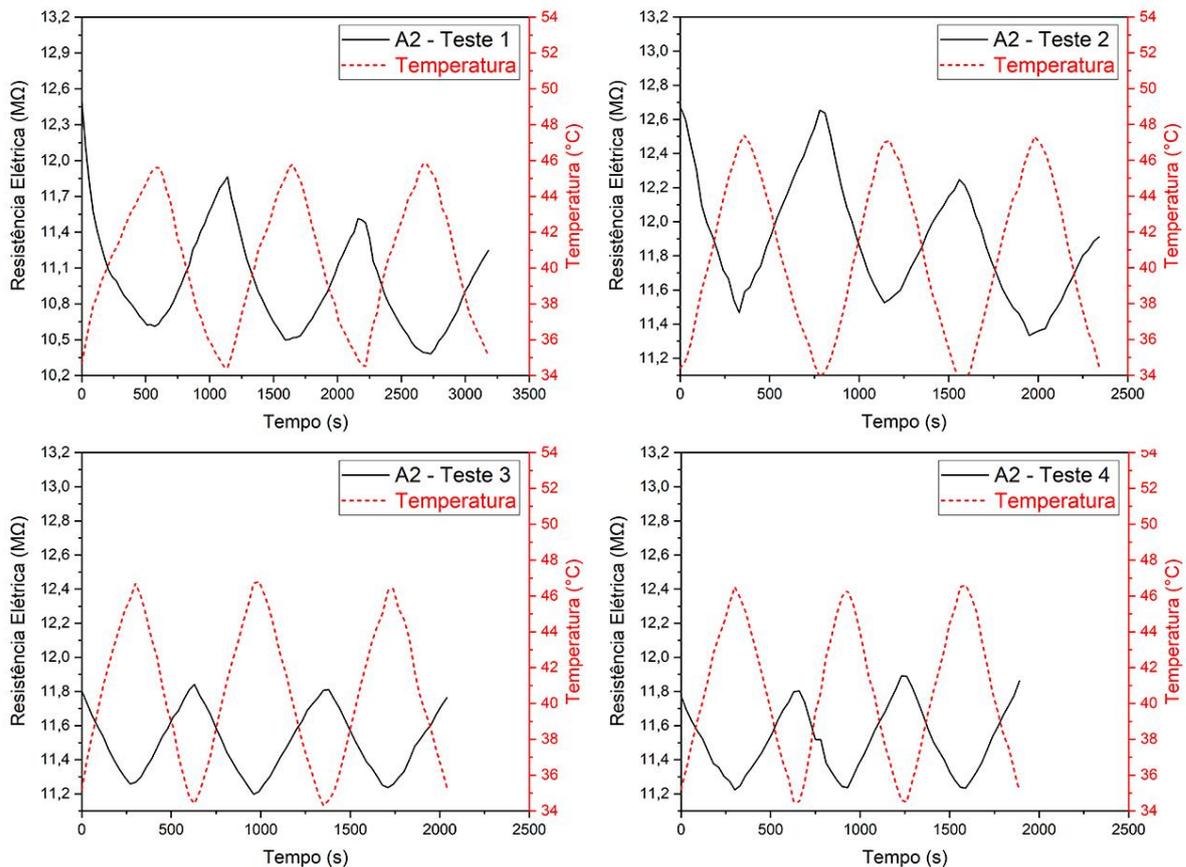
No primeiro teste, as respostas foram coerentes, seguindo a variação esperada da temperatura, o que indica uma possível sensibilidade térmica do sensor. No segundo teste, observou-se um pico inicial de resistência seguido por uma estabilização próxima ao valor inicial, esse comportamento sugere uma resposta transitória do sensor, possivelmente devido aos efeitos de aquecimento inicial do PLA. No terceiro teste ocorreram dois picos altos próximos ao final do experimento, indicando uma possível instabilidade ou reações complexas do PLA nessas condições de temperatura. Por fim, no quarto teste foram observados vários picos altos no início, seguidos por uma estabilização da resistência próxima ao valor inicial.

Esses resultados podem ser atribuídos a fenômenos como ajuste inicial do sensor e posterior estabilização do PLA. Outro ponto a destacar é a influência do equipamento picoamperímetro nos testes elétricos do sensor apenas de PLA. O equipamento, como instrumento de medição sensível utilizado para registrar correntes elétricas de baixa intensidade, pode introduzir ruídos ou interferências nas medidas, o que afeta a precisão dos resultados, de acordo com Mortuza et al. 2017. Porém, o picoamperímetro Keithley 6487, usado neste trabalho, pode aplicar tensões até 500V, além de permitir a medição de corrente na ordem de 2nA (com uma precisão de cinco dígitos) o que, em se tratando de materiais isolantes e polímeros, se faz essencial.

4.6.2 - Sensor A2

Conforme mostrado na Figura 35, nos quatro testes, observa-se redução/aumento na resistência elétrica com aumento/diminuição da temperatura do sensor A2 (PLA@PLA/NTCs), caracterizando-o como termorresistor. Logo, é possível notar que a presença dos nanotubos de carbono contribuiu para uma maior sensibilidade do sensor à temperatura e que o mecanismo de condução do material é dominado por saltos e/ou tunelamentos quânticos, assim como verificado em um estudo promovido por Li et al. (2019) em que obteve também filmes revestidos com NTCs que obtiveram melhoria de desempenho termoelétrico. A condutividade dos nanotubos de carbono pode ser afetada pela temperatura, resultando em alterações na resistência elétrica do sensor de acordo com as variações térmicas.

Figura 35 - Respostas termorresistivas do sensor A2 para um total de 12 ciclos de aquecimento/resfriamento na faixa de 35 a 45°C.



Fonte: Autoria Própria.

No segundo teste, a queda notável na resistência durante o último ciclo pode estar relacionada a possíveis desgastes ou falhas no revestimento de NTCs. No terceiro teste, em que todos os ciclos apresentaram resultados satisfatórios, é provável que o revestimento de NTCs tenha permanecido intacto e eficiente em proporcionar uma condutividade elétrica consistente. A leve diminuição na resistência elétrica durante o segundo ciclo pode ser atribuída a fatores transitórios, como variações na distribuição dos nanotubos de carbono ou pequenas mudanças nas interações entre o revestimento e a material base de PLA.

E por fim, no quarto teste é perceptível que todos os ciclos apresentaram resultados condizentes com os gráficos de temperatura, sendo possível que dizer que a estabilidade do revestimento de NTCs tenha sido mantida, permitindo uma resposta elétrica consistente e coerente com as variações térmicas. A Tabela 1, mostra que a resposta máxima do sensor A2 foi $-16,06 \pm 0,82\%$ para aproximadamente 45°C. Os valores negativos reforçam a redução da resistência elétrica em função do aquecimento em comparação com a resistência inicial de 12,50MΩ. Nota-se desvios padrões de 41,24s e 41,24s entre os tempos de respostas e tempos de recuperação, respectivamente, para cada curva. Além disso, é observado que o tempo de

resposta no segundo ciclo praticamente duplicou em comparação ao primeiro, enquanto os tempos de recuperação foram iguais.

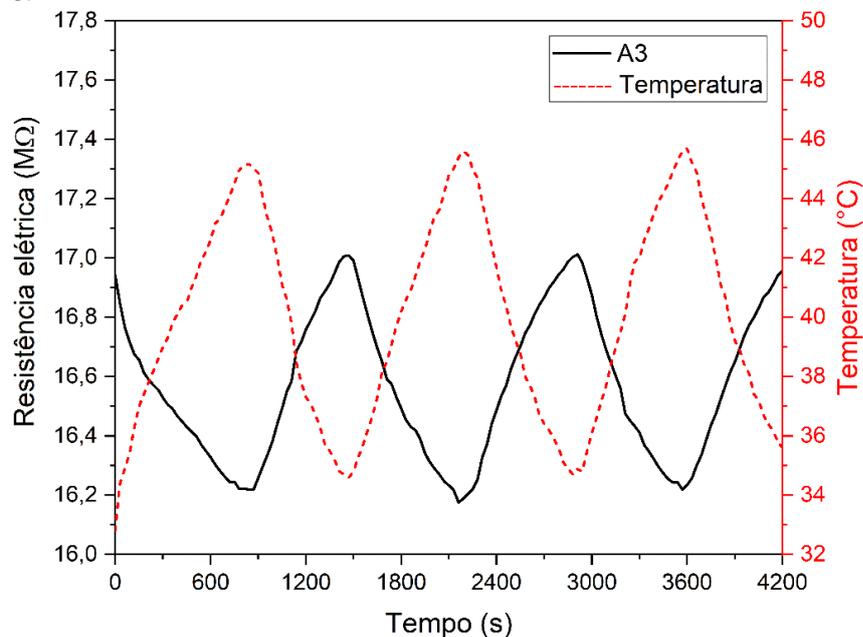
Tabela 1 – Resposta, tempo de resposta e tempo de recuperação para três ciclos do teste 1 de aquecimento e resfriamento de A2.

	Resposta Máxima (%)	Tempo de Resposta (s)	Tempo de Recuperação (s)
1º Ciclo	-15,23	486	513
2º Ciclo	-16,01	432	459
3º Ciclo	-16,95	513	432
Média	-16,06	477	468
Desvio padrão	0,86	41,24	41,24

4.6.3 - Sensor A3

Ao analisar os resultados dos três ciclos do primeiro teste termorresistivo realizado no sensor A3 (PLA/NTCs@PLA/NTCs), demonstrados na Figura 36, observou-se um padrão de redução/aumento com aquecimento/resfriamento, com todas as medições registradas em $M\Omega$, indicando uma resistência estável.

Figura 36 - Respostas termorresistivas do sensor A3 para um total de 3 ciclos de aquecimento/resfriamento na faixa de 35 a 45°C.



Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 2, mostra que a resposta máxima do sensor A3 foi $-4,35 \pm 0,15\%$ para aproximadamente 45°C . Os valores negativos reforçam a redução da resistência elétrica em função do aquecimento em comparação com a resistência inicial de $16,94\text{M}\Omega$. Nota-se desvios padrões de 127,60s e 31,18s entre os tempos de respostas e tempos de recuperação, respectivamente, para cada curva. Além disso, é observado que o tempo de resposta no segundo ciclo praticamente duplicou em comparação ao primeiro, enquanto os tempos de recuperação foram iguais.

Tabela 2 - Resposta, tempo de resposta e tempo de recuperação para três ciclos do teste 1 de aquecimento e resfriamento de A3.

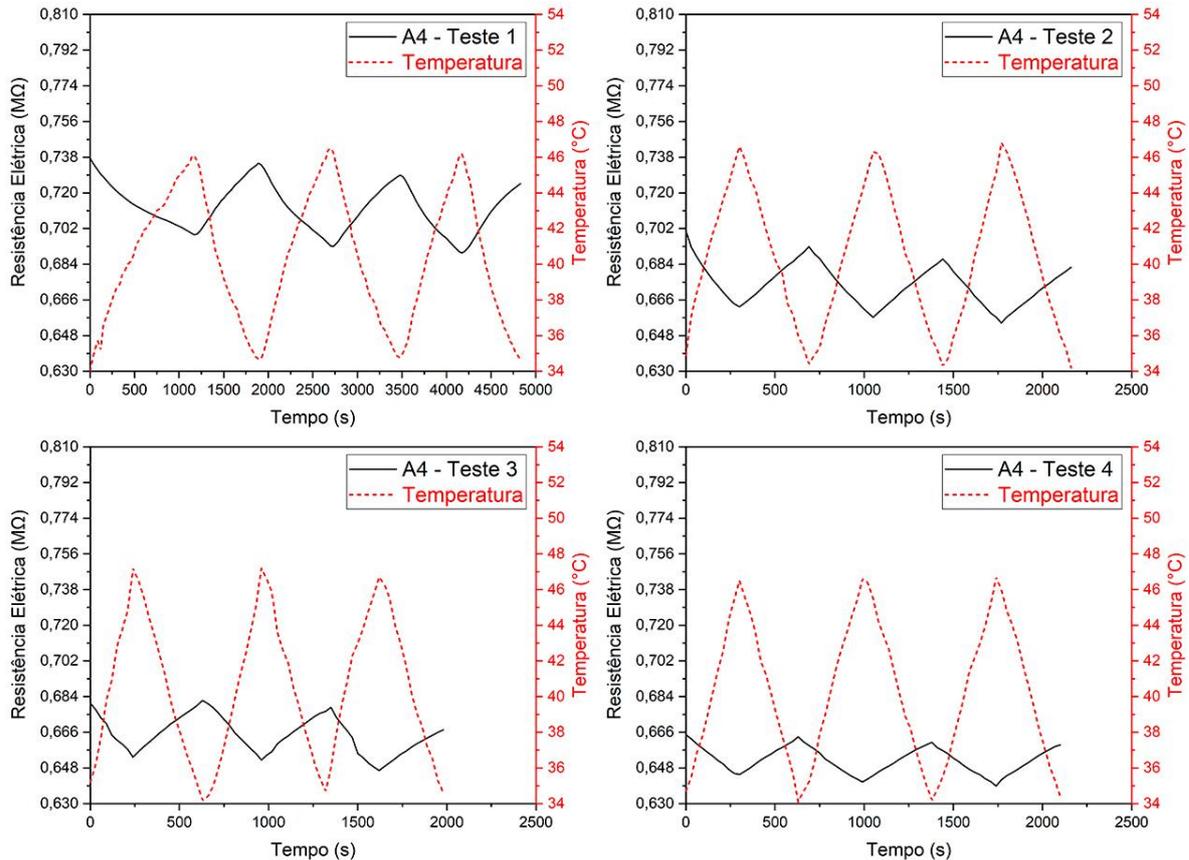
	Resposta Máxima (%)	Tempo de Resposta (s)	Tempo de Recuperação (s)
1° Ciclo	-4,26	135	405
2° Ciclo	-4,52	324	405
3° Ciclo	-4,27	378	459
Média	-4,35	279	423
Desvio padrão	0,15	127,60	31,18

Com isso, os resultados dos testes termorresistivos para temperaturas positivas demonstram que a influência das propriedades dos nanotubos de carbono, a distribuição, a integridade do revestimento e as interações com o PLA são fatores determinantes para as variações resistivas observadas. Essas informações são essenciais para entender o desempenho elétrico desses sensores e fornecem uma compreensão importante para o desenvolvimento de aplicações futuras.

4.6.4 - Sensor A4

A Figura 37 mostra os resultados dos quatro testes termorresistivos do sensor A4 (PLA@NTCs). É possível observar nos quatro testes o comportamento de redução/aumento na resistência elétrica com aquecimento/resfriamento, caracterizando-o com um termorresistor. Essa resposta pode ser atribuída à incorporação dos nanotubos de carbono que formam uma rede condutora, reduzindo a resistência elétrica. O aumento da mobilidade dos portadores de carga com o aumento da temperatura pode resultar em uma diminuição da resistência elétrica do material quando o mecanismo de condução ocorre por saltos e/ou tunelamentos quânticos (PINHEIRO et al., 2022).

Figura 37 - Respostas termorresistivas do sensor A4 para um total de 12 ciclos de aquecimento/resfriamento na faixa de 35 a 45°C.



Fonte: Autoria Própria.

Contudo, esse comportamento pode ser influenciado por fatores como a distribuição dos nanotubos de carbono na matriz polimérica e a interação entre o PLA e os solventes presentes na tinta de revestimento que, podem afetar a condutividade elétrica do sensor e resultar em uma redução gradual da resistência ao longo do teste, reforçando a importância de uma distribuição homogênea dos nanotubos e da interação adequada entre os componentes do material.

A Tabela 3, mostra que a resposta máxima do sensor A4 foi $-6,23 \pm 0,62\%$ para aproximadamente 45°C. Os valores negativos reforçam a redução da resistência elétrica em função do aquecimento em comparação com a resistência inicial de 0,74MΩ. Nota-se desvios padrões de 221s e 41,24s entre os tempos de respostas e tempos de recuperação, respectivamente, para cada curva. Além disso, é observado que o tempo de resposta no segundo ciclo praticamente duplicou em comparação ao primeiro, enquanto os tempos de recuperação foram iguais.

Tabela 3 – Resposta, tempo de resposta e tempo de recuperação para três ciclos do teste 1 de aquecimento e resfriamento de A4.

	Resposta Máxima (%)	Tempo de Resposta (s)	Tempo de Recuperação (s)
1º Ciclo	-5,55	1053	621
2º Ciclo	-6,34	756	675
3º Ciclo	-6,78	621	594
Média	-6,23	810	630
Desvio padrão	0,62	221,0	41,24

Para sensores de temperatura, o tempo de resposta desempenha um papel crucial na determinação da eficiência do sensor. Este parâmetro é definido como o período necessário para que o sensor perceba e reaja a uma alteração na temperatura do ambiente que está sendo monitorado. Como por exemplo, em situações onde a temperatura aumenta lentamente, o tempo de resposta do sensor pode ser mais longo. Ou seja, o sensor pode levar mais tempo para registrar a mudança na temperatura e ajustar sua leitura de acordo. Esta característica é particularmente relevante em ambientes onde as mudanças de temperatura são graduais e não abruptas. Por outro lado, em cenários onde a temperatura pode variar rapidamente, como em processos industriais ou em ambientes naturais, um tempo de resposta mais curto é geralmente desejável. E isso fornece ao sensor forneça leituras precisas e atualizadas, possibilitando um controle eficaz da temperatura ou uma resposta adequada às mudanças de temperatura. Em um estudo, promovido por Leghrib et al. (2010), obteve um tempo de resposta de 300s para um sensor de gás baseado em baseado em SnO₂/NTCs, usado a temperatura ambiente e a 150°C. De forma semelhante, em outra pesquisa utilizando nanotubos de carbono, Arunachalam et al. (2019) obteve um tempo de resposta de 290s em seu sensor de umidade desenvolvido.

4.7 - Respostas termorresistivas para temperaturas negativas

A importância dos sensores de temperatura em câmaras frias reside na necessidade de manter e controlar condições térmicas específicas, garantindo a preservação de produtos sensíveis à temperatura, como alimentos, medicamentos e materiais biológicos. Deste modo, foram testados os sensores A1, A2 e A4 nessas condições vislumbrando sua aplicação no monitoramento preciso de temperaturas em diversas aplicações, incluindo câmaras frias.

Ao realizar testes com esses sensores em temperaturas negativas (reduzindo de 5°C até -40°C), é possível obter informações cruciais sobre o desempenho e a confiabilidade dos

sensores em ambientes frios. A compreensão desses parâmetros é vital para garantir a qualidade e a segurança dos produtos armazenados nas câmaras frias, bem como para otimizar os processos de refrigeração. Estudos recentes, como o realizado por Monea et al. (2019), têm destacado a alta sensibilidade e resposta rápida dos sensores baseados em nanotubos de carbono, tornando-os propícios para medições precisas em temperaturas negativas.

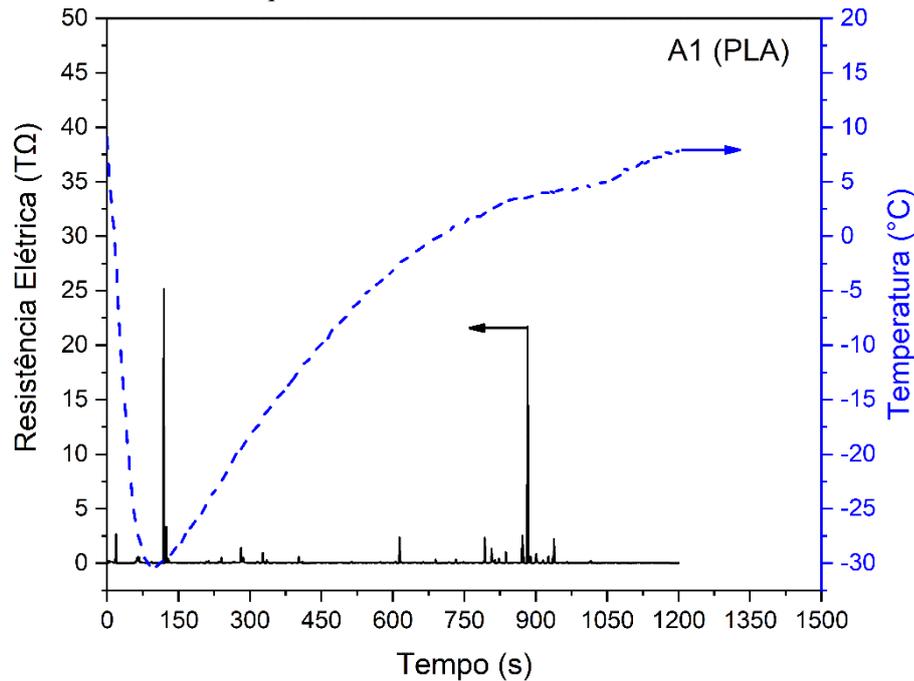
Além disso, a nanoestrutura dos sensores permite o controle e ajuste das propriedades térmicas, garantindo maior confiabilidade nas medições. Para cada teste foi realizado apenas um ciclo de resfriamento e aquecimento. Devido ao resfriamento induzido por nitrogênio líquido, observou-se uma rápida perda de calor nos sensores, enquanto que o processo de aquecimento por equilíbrio térmico com o ambiente, foi um pouco mais demorado.

4.7.1 - Sensor A1

No gráfico da Figura 38, o sensor A1 (PLA) apresentou valores de resistência elétrica registrados em $T\Omega$, exibindo pequenos picos no início e, em seguida, mantendo-se relativamente constante, com flutuações regulares ao longo do teste. Esses pequenos picos podem ser atribuídos a variações na resistência do sensor em resposta às mudanças de temperatura. Esses picos iniciais podem ser atribuídos às propriedades elétricas e térmicas do PLA.

À medida que o sensor é submetido a temperaturas negativas, o PLA experimenta uma contração térmica, o que pode levar a variações na resistência elétrica. De acordo com Chen et al. (2021), a contração térmica da matriz polimérica de um nanocompósito, submetido a temperaturas criogênicas, melhora a ligação interfacial deste material e conseqüentemente, pode-se inferir mudanças em sua resistência elétrica, visto que tal propriedade depende de vários fatores e uma melhor ligação interfacial promove uma estrutura mais ordenada, podendo reduzir a resistência elétrica, pois os elétrons podem se mover mais facilmente pelo material, entretanto outros fatores podem influenciar nessa resistência. Portanto, essa resposta quase linear e os picos subsequentes podem ser explicados pela influência do ambiente de teste e pelo ciclo de resfriamento e aquecimento ao qual o sensor foi submetido

Figura 38 – Ciclo de resfriamento e aquecimento do sensor A1.

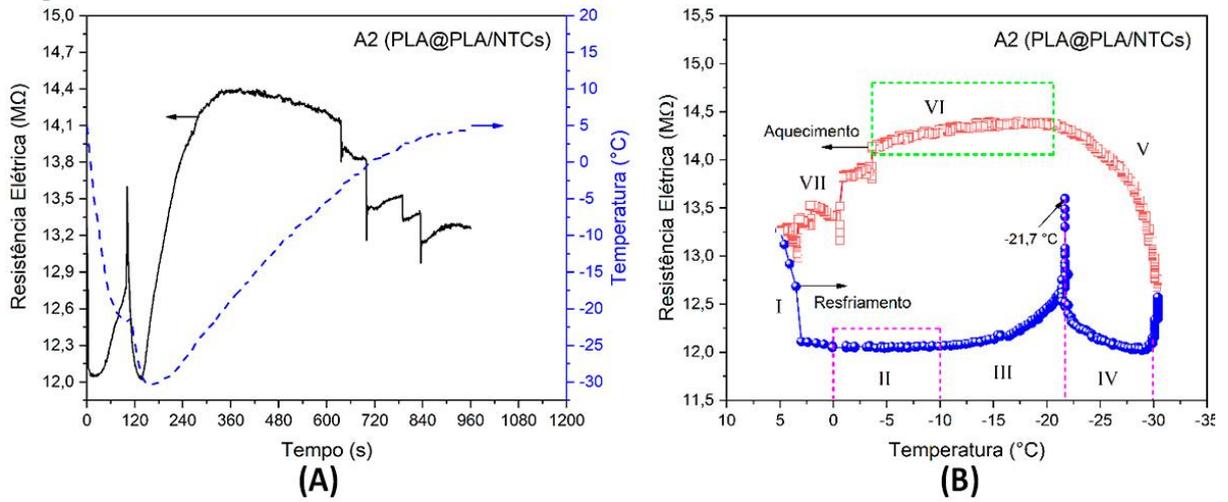


Fonte: Autoria Própria.

4.7.2 - Sensor A2

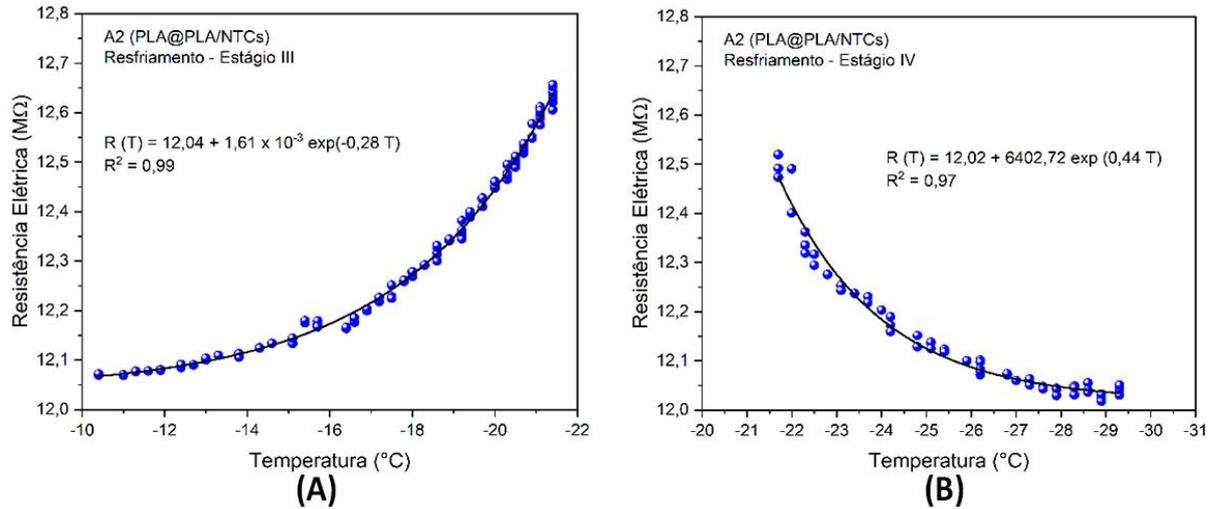
Durante o resfriamento do sensor A2, a curva de resistência elétrica apresentou duas quedas abruptas, chegando a 12,05 e 12,02MΩ em -7 e -28,9°C, respectivamente. Semelhante ao comportamento durante o aquecimento, o aumento da temperatura levou a uma redução da resistência, e vice-versa. No entanto, à medida que o ciclo prosseguiu e a temperatura aumentou, em torno de -10°C, a curva de resistência começou a exibir um padrão inverso. Ou seja, ao aumentar a temperatura, o sensor passou a reduzir sua resistência, o que pode ser acompanhado na Figura 39 (A). Em (B) é possível identificar os diferentes estágios começando pelo resfriamento em (I) até o aquecimento por temperatura ambiente em (V). Na Figura 40 e 41 apresentam os ajustes lineares para estágios de resfriamento e aquecimento, sendo que em ambas possuem um indicativo de tendência nos dados, o que em ambas figuras possuem um indicativo de, no mínimo, 97% da variação na resistência elétrica explicada pela atuação da temperatura no material.

Figura 39 - (A) Ciclo de resfriamento e aquecimento do sensor A2. (B) Resistência elétrica em função da temperatura.



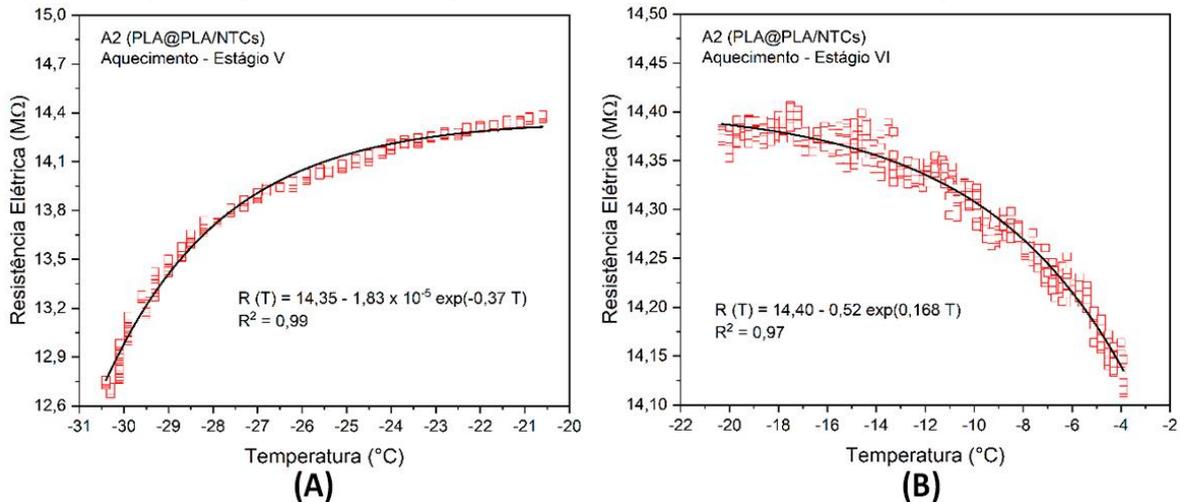
Fonte: Autoria Própria.

Figura 40 - Ajustes exponenciais dos estágios (A) III e (B) IV do sensor A2 durante o resfriamento.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 41 - Ajustes exponenciais dos estágios (A) V e (B) VI do sensor A2 durante o aquecimento.



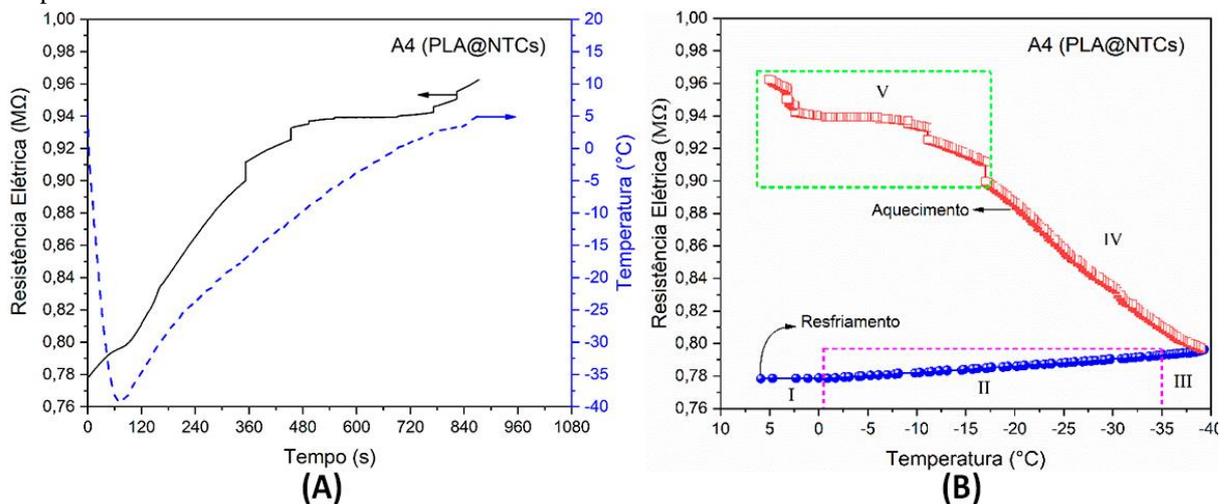
Fonte: Autoria Própria.

Essas respostas podem ser atribuídas às propriedades dos materiais utilizados no sensor. O PLA, conhecido por sua alta resistência e estabilidade dimensional, proporcionou uma base sólida para a fabricação do dispositivo. O revestimento com a tinta de PLA e Nanotubos de Carbono adicionou propriedades condutoras ao sensor, permitindo uma melhor detecção da variação de temperatura.

4.7.3 - Sensor A4

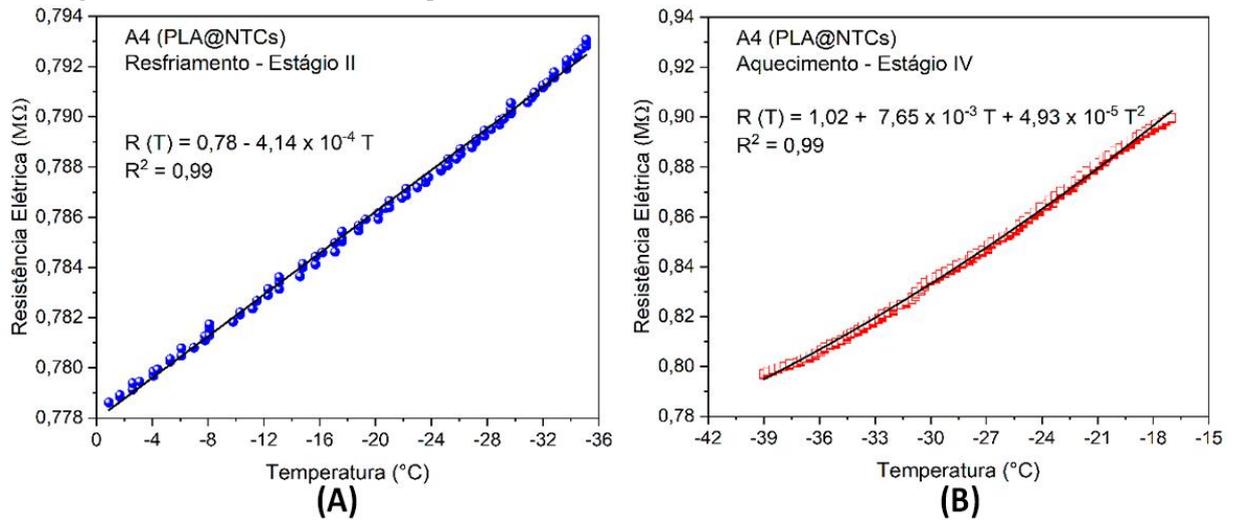
Os resultados apresentados pelo gráfico da Figura 42 revelam duas curvas distintas, sendo a principal relacionada à resistência elétrica e a secundária à temperatura. A curva de resistência elétrica, medida em $k\Omega$ e em função do tempo, apresentou um comportamento interessante durante o resfriamento. Inicialmente, a resistência foi relativamente baixa de $778,29k\Omega$ e aumentou de forma quase linear para $962,52k\Omega$, independentemente da curva de temperatura, ao longo do teste. Já na Figura 43 se verificou que as curvas de ajuste linear nos estágios (II) e (IV), de resfriamento e aquecimento, respectivamente. Tal metodologia de verificação de dados busca evidenciar a linearidade entre a relação entre as duas variáveis, em (A) é possível inferir que para cada unidade diminuída de temperatura, a resistência aumenta $4,14 \times 10^{-4}$ unidades, podendo também indicar que 99% da variação de resistência elétrica foi promovida pela variação de temperatura.

Figura 42 - (A) Ciclo de resfriamento e aquecimento do sensor A4. (B) Resistência elétrica em função da temperatura.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 43 - (A) Ajuste linear do estágio II do sensor A2 durante o resfriamento. (B) Ajuste polinomial de 2ª ordem do estágio IV do sensor A2 durante o aquecimento.



Fonte: Autoria Própria.

A distribuição adequada dos nanotubos de carbono é crucial para obter um comportamento mais sensível e linear em sensores de temperatura. Assim, observa-se que a presença de aglomerados de NTCs na matriz do polímero podem criar caminhos preferenciais de condução elétrica, influenciando a resposta do sensor e levando a variações não esperadas na resistência elétrica durante o teste de temperatura.

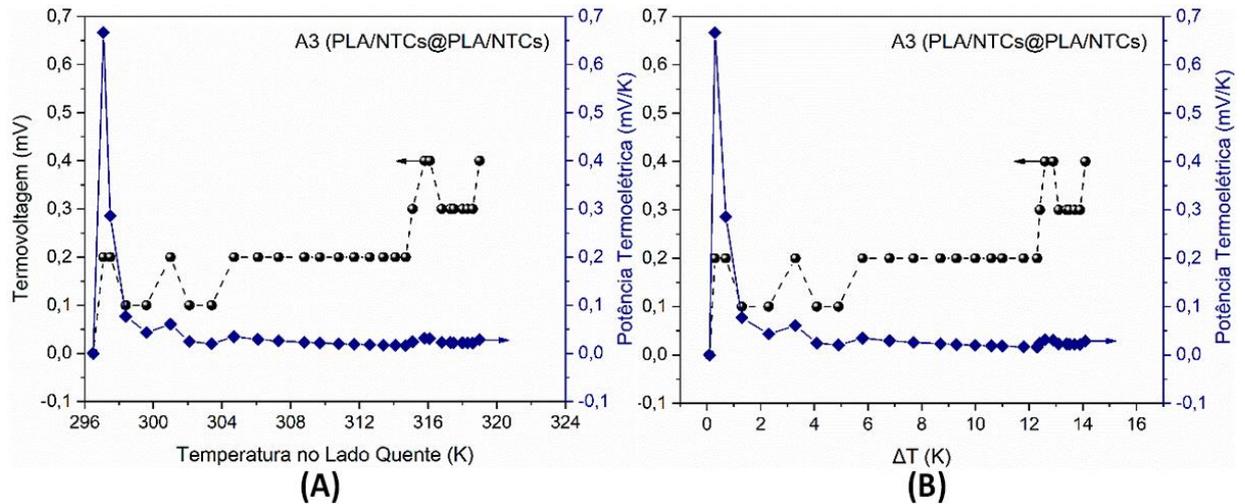
4.8 - Resposta termoelétrica dos sensores A3 e A4

Os testes termoelétricos para os demais sensores (A1 e A2) não demonstraram efeito Seebeck. Por isso, serão apresentados somente os resultados termoelétricos do sensor A3 (PLA/NTCs@PLA/NTCs) e A4 (PLA@NTCs).

A Figura 44 (A) ilustra os resultados termoelétricos do sensor A3 obtidos a partir do aquecimento do lado quente desde aproximadamente 296K até 319K (22,85 a 45,85°C), atingindo uma termovoltagem de 0,4mV e potência termoelétrica de 0,03mV/K, cujos valores positivos sugerem portadores de carga tipo-p. Entre 304K e 315K, nota-se que a termovoltagem manteve-se estável em 0,2mV. É relevante mencionar estudos anteriores que exploraram diferentes materiais termoelétricos, como por exemplo, em um trabalho realizado por Witas et al. (2017) com um composto ternário $Ce_3Cu_3Sb_4$, obteve-se potência termoelétrica de 0,1mV/K que é inferior ao resultado obtido para o sensor A3 (0,29mV/K) para $\Delta T = 0,7K$, conforme mostrado na Figura 44 (B). Outro trabalho conduzido por Pinheiro et al. (2019) investigou o desenvolvimento de um sensor NTCs em multicamadas utilizando um conjunto

Buckypaper/Copper e obteve uma potência termoelétrica em torno de $38,76\text{mV/K}$ (que ainda é relativamente superior ao obtido neste estudo).

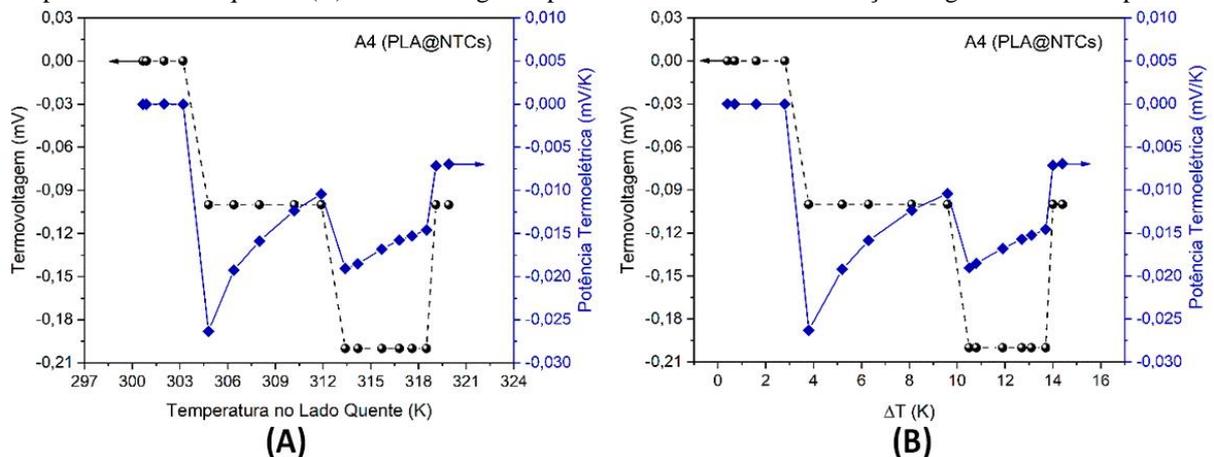
Figura 44 - Resposta termoelétrica do sensor A3. (A) Termovoltagem e potência termoelétrica em função da temperatura no lado quente. (B) Termovoltagem e potência termoelétrica em função do gradiente de temperatura.



Fonte: Autoria Própria.

A Figura 45 (A) ilustra os resultados termoelétricos do sensor A4 obtidos a partir do aquecimento do lado quente desde aproximadamente 300K até 320K, atingindo uma termovoltagem máxima de $-0,2\text{mV}$ no intervalo de 313 a 319K. A Figura 45 (B) mostra que potência termoelétrica máxima foi aproximadamente $-0,026\text{mV/K}$, cujos valores negativos sugerem portadores de carga tipo-n.

Figura 45 - Resposta termoelétrica do sensor A4. (A) Termovoltagem e potência termoelétrica em função da temperatura no lado quente. (B) Termovoltagem e potência termoelétrica em função do gradiente de temperatura.



Fonte: Autoria Própria.

Essas comparações ressaltam a influência da estrutura e composição dos materiais termoelétricos na magnitude do efeito Seebeck. No caso da amostra de

PLA/NTCs@PLA/NTCs, o resultado observado está dentro da faixa esperada para esse material específico com NTCs, segundo Monea et al. (2019) em uma análise de sensores de temperatura, um sensor, baseado em nanotubos de carbono, analisado apresentou uma sensibilidade de 0,00118mV/K, para uma faixa de -253 a 77°C . É importante considerar que a variação da temperatura promove uma maior agitação atômica no nanocompósito, influenciando diretamente o comportamento termoelétrico observado. Dessa forma, os resultados obtidos corroboram com estudos anteriores e fornecem uma base sólida para compreender o desempenho termoelétrico da amostra.

A utilização de nanotubos de carbono em compósitos de Poli Ácido Láctico (PLA) tem mostrado resultados promissores no desenvolvimento de materiais termoelétricos com alta performance. Estudos recentes têm explorado a incorporação de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas visando melhorar as propriedades termoelétricas desses materiais. Por exemplo, He et al. (2021) investigaram a incorporação de nanotubos de carbono em um compósito de PEDOT:PSS, observando uma melhora significativa na termoeletricidade e na capacidade de detecção de tensão mecânica. Além disso, Li et al. (2019) propuseram um compósito de PLA com nanotubos de carbono revestidos de carbono, o qual apresentou alta condutividade elétrica e um aumento expressivo do fator de figura de mérito termoelétrico. Outro estudo realizado por Kang et al. (2019) mostrou que a modulação da barreira de potencial entre o polímero conjugado e os nanotubos de carbono resultou em um aumento significativo do desempenho termoelétrico do compósito. Esses estudos destacam o potencial dos compósitos de PLA com nanotubos de carbono como materiais termoelétricos de alto desempenho.

Assim, tal estudo priorizou a abordagem considerando um gradiente de temperatura e considerando o efeito Seebeck dos dispositivos sintetizados (o que geralmente são configurados em uma estrutura rígida) por manufatura aditiva com a implementação de nanotubos de carbono que já estão presentes em diversos dispositivos de sensoriamento seja para pressão, temperatura, umidade, entre outros. E comprovando um dispositivo promissor considerando seu tempo de resposta e comportamento sensível, semelhante a pesquisa realizada por Pinheiro et al. (2019) que desenvolveu um sensor NTCs em multicamadas utilizado um conjunto *Buckypaper/copper*, o que promove uma absorção de radiação infravermelha promovida pelas reflexões nas paredes dos NTCPMs, caracterizando-o como um sensor promissor para monitoramento ambiental.

Essas informações científicas e acadêmicas contribuem para o avanço do conhecimento em se tratando de sensores baseados em NTCs e podem direcionar futuras pesquisas visando o aprimoramento de materiais termoelétricos contendo nanotubos de carbono.

4.9 - Dispositivo conceitual

Realizou-se um estudo conceitual para o desenvolvimento de um dispositivo de Internet das Coisas (IoT) destinado à medição de temperatura corporal ou em câmaras frias. No APÊNDICE E, na Figura E.1, pode-se observar o modelo conceitual do sensor de temperatura, criado utilizando a versão educacional do software CINEMA 4D® R20 da empresa MAXON. O dispositivo terá um formato hexagonal, com as seguintes dimensões: 8 x 6 x 1,5cm. Na parte inferior do dispositivo, será incorporada uma serpentina feita de PLA/NTCs, que funcionará como elemento sensor. Duas versões do dispositivo serão desenvolvidas: uma delas se assemelhará a um relógio digital, com uma pulseira, e a outra terá uma estrutura similar a uma braçadeira, facilitando sua fixação. Ambas as versões contarão com uma placa ESP32, um componente eletrônico com recursos avançados de conectividade.

Além disso, a integração da placa ESP32 no dispositivo proporcionará conectividade sem fio, permitindo a transmissão dos dados de temperatura para outros dispositivos ou plataformas de análise. A placa ESP32 é amplamente utilizada no desenvolvimento de projetos de IoT devido à sua capacidade de comunicação Wi-Fi e Bluetooth, bem como sua eficiência energética. Ao explorar a imagem conceitual do dispositivo e considerar os materiais utilizados, é possível notar que o design e as características técnicas foram cuidadosamente planejados para garantir a funcionalidade e eficácia do sensor de temperatura proposto.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O filamento de PLA é amplamente utilizado na manufatura aditiva e prototipagem rápida devido à sua popularidade e facilidade de processamento. No contexto de nanocompósitos, o PLA tem se destacado como um material promissor, pois pode ser utilizado como matriz para reforço de diversos nanomateriais. Neste trabalho, podemos concluir que as análises morfológicas revelaram a inserção de nanotubos de carbono (NTCs) no PLA, realizada pelo MPII, imersão direta e pela pintura via Aerógrafo na superfície das amostras. As amostras A2 e A3 exibiram morfologia trabecular da matriz polimérica, enquanto que em A4, observamos o recobrimento da matriz por uma rede de NTCs.

Por meio das análises Raman, foi possível observar bandas distintas associadas à presença da matriz e reforço do nanocompósito PLA/NTCs, comprovando a interação do revestimento nanoestruturado com a matriz polimérica. Além disso, a pintura via aerógrafo pelo método de aplicação em zigue-zague demonstrou resultar em diminuições na resistência elétrica do sensor, em cada camada de aplicação, de forma estável. Com ponto de percolação entre 3 e 6 camadas de NTCs depositadas por aerografia.

Os testes termorresistivos para temperaturas positivas e negativas demonstraram maior sensibilidade dos sensores A2 (PLA@PLA/NTCs) e A4 (PLA@NTCs) para aplicações em monitoramento de temperatura corpórea, operando em faixas de temperatura de 35 a 45°C e em câmeras frias, de 5 a -30°C. Em contrapartida, o sensor A3 (PLA/NTCs@PLA/NTCs) apresentou efeito Seebeck exibindo potência termoelétrica de 0,03mV/K para um gradiente de temperatura de 14K, exibindo um padrão em responsividade para temperatura. Assim, podendo ser uma alternativa para monitoramento de câmaras frias e sistemas de atendimento médico domiciliar.

5.1 - Trabalhos futuros

Devido a extensão dos resultados obtidos nas medidas replicadas das Amostras de Nanotubos de Carbono com Poli ácido Lático puros nas análises de altas e baixas temperaturas, a etapa de impressão 3D do protótipo do dispositivo “IoT” não pôde ser efetuada. Desta forma, as atividades futuras a serem realizadas serão destinadas à:

- A análise termogravimétrica (TGA) e a análise termogravimétrica diferencial (DTGA). A primeira permite investigar a estabilidade térmica do material, fornecendo informações sobre a temperatura em que ocorre a degradação ou perda de massa. Já a DTGA

permite identificar os picos de degradação térmica, determinando as temperaturas em que ocorrem as transições e reações termoquímicas no compósito;

- Realizar novos testes de aquecimento e resfriamento para verificar a reprodutibilidade e o comportamento anômalo do sensor, a baixa temperatura;
- Desenvolvimento de protótipo com impressão 3D (IoT), montagem de circuito baseado na ponte de Wheatstone e calibração da placa ESP32 para medição de temperatura.;
- Realização de testes dos sensores em ambientes reais e controlados, visando validar seu desempenho e comportamento em condições práticas.

REFERÊNCIAS

- ABDELSHAFY, Ali et al. Opportunities and Challenges of Establishing a Regional Bio-based Polylactic Acid Supply Chain. *Global Challenges*, [S.L.], p. 1-15, 5 maio 2023. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/gch2.202200218>.
- ABRAHAMSON, Joel T. et al. Excess Thermopower and the Theory of Thermopower Waves. *Acs Nano*, [S.L.], v. 7, n. 8, p. 6533-6544, 7 ago. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/nn402411k>.
- AHAMMAD, A. J. Saleh et al. Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. *Sensors*, [S.L.], v. 9, n. 4, p. 2289-2319, 30 mar. 2009. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s90402289>.
- ANDO JUNIOR, O.H. et al. A review of the development and applications of thermoelectric microgenerators for energy harvesting. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, [S.L.], v. 91, p. 376-393, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.052>.
- ANZAR, Nigar *et al.* Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. *Sensors International*, [S.L.], v. 1, p. 100003, 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100003>.
- ARAÚJO, Karolline Aparecida de Souza. **Estudo de Propriedades Elétricas de Nanotubos de Carbono e Monocamadas de Ácido Retinóico por Microscopia de Varredura por Sonda**. 2016. 133 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências - Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- ARUNACHALAM, Shivaram *et al.* Low-Hysteresis and Fast Response Time Humidity Sensors Using Suspended Functionalized Carbon Nanotubes. *Sensors*, [S.L.], v. 19, n. 3, p. 680, 7 fev. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s19030680>
- BARTOLOMEI, Suellen Signer. **Estudo de Nanocompósitos Formados por PLA e Nanopartículas de Celulose**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- BERRIO, M.e. *et al.* Synthesis and applications of graphene oxide aerogels in bone tissue regeneration: a review. *Materials Today Chemistry*, [S.L.], v. 20, p. 100422, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100422>.
- BIRD, David T.; RAVINDRA, Nuggehalli M.. Additive Manufacturing of Sensors for Military Monitoring Applications. *Polymers*, [S.L.], v. 13, n. 9, p. 1455, 30 abr. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym13091455>.
- BISWAS, Soumya *et al.* Proof-of-concept thermoelectric oxygen sensor exploiting oxygen mobility of GdBaCo₂O_{5+δ}. *Journal of Applied Physics*, [S.L.], v. 129, n. 5, p. 054502, 7 fev. 2021. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0027709>.
- BLACKBURN, Jeffrey L. *et al.* Carbon-Nanotube-Based Thermoelectric Materials and Devices. *Advanced Materials*, [S.L.], v. 30, n. 11, p. 1704386, 22 jan. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201704386>.

BOKOBZA, Liliane *et al.* Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites. **C**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 77-94, 16 dez. 2015. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/c1010077>

BOKOBZA, Liliane *et al.* Raman spectroscopic investigation of carbon-based materials and their composites. Comparison between carbon nanotubes and carbon black. **Chemical Physics Letters**, [S.L.], v. 590, p. 153-159, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.10.071>

BOKOBZA, Liliane *et al.* Raman spectroscopy of polymer-carbon nanomaterial composites. **Rubber Chemistry And Technology**, [S.L.], v. 90, n. 1, p. 37-59, 1 mar. 2017. Rubber Division, ACS. <http://dx.doi.org/10.5254/rct.16.83759>.

BOONMEE, Charnwit Kositanont Chomnutcha *et al.* Degradation of Poly(lactic acid) under Simulated Landfill Conditions. *Environment And Natural Resources Journal*, [S.L.], v. 14, p. 2, 2016. Faculty of Environment and Resource Studies, Mahidol University. <http://dx.doi.org/10.14456/ENNRJ.2016.8>.

BOONSONG, Wasana *et al.* Contactless Body Temperature Monitoring of In-Patient Department (IPD) Using 2.4 GHz Microwave Frequency via the Internet of Things (IoT) Network. **Wireless Personal Communications**, [S.L.], v. 124, n. 3, p. 1961-1976, 29 nov. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11277-021-09438-4>.

BUDIJONO, Santoso *et al.* Smart Temperature Monitoring System Using ESP32 and DS18B20. **Iop Conference Series: Earth and Environmental Science**, [S.L.], v. 794, n. 1, p. 012125, 1 jul. 2021. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/794/1/012125>

BUGALIA, Anita *et al.* Strategies to enhance the performance of thermoelectric materials: a review. *Journal Of Renewable And Sustainable Energy*, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 1-15, 1 maio 2023. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0147000>.

CARRARO, P.A. *et al.* Prediction of the Seebeck coefficient of thermoelectric unidirectional fibre-reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 223, p. 109111, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109111>.

CASALINI, Tommaso *et al.* A Perspective on Polylactic Acid-Based Polymers use for Nanoparticles Synthesis and Applications. **Frontiers In Bioengineering And Biotechnology**, [S.L.], v. 7, p. 0-25, 11 out. 2019. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fbioe.2019.00259>.

CHEN, Duo *et al.* A Review of the Polymer for Cryogenic Application: methods, mechanisms and perspectives. **Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 3, p. 320, 20 jan. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym13030320>

CHEN, Junjie *et al.* Thermal and electrical properties of the epoxy nanocomposites reinforced with purified carbon nanotubes. **Materials Letters**, [S.L.], v. 246, p. 20-23, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.037>

CHOI, Jia; ZHANG, Yong (org.). **Single-Double Multi-walled Carbon Nanotubes**. 2022. Merck. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/>. Acesso em: 22 mar. 2022.

CHOPINE, Ami. **3D Art Essentials: The Fundamentals of 3D Modeling, Texturing and Animation**. London: Focal Press, 2011.

COBO, Fernanda Nardo *et al.* Estudo da miscibilidade de blendas de poli (ácido láctico)/ poli (butileno adipato-co-tereftalato) preparadas pelo método de evaporação de solvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 26, n. 2, p. 1-12, fev. 2021. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620210002.1276>.

CORAZZA, Marcela *et al.* Avaliação de nanotubos de carbono funcionalizados visando o desenvolvimento de métodos de pré-concentração de íons metálicos e determinação por técnicas espectrométricas e eletroanalíticas. **Química Nova**, [S.L.], p. 1086-1103, mar. 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170583>.

CROUCILLO, Andressa Pereira dos Reis *et al.* Avaliação aas Características Mecânicas do Pla, Impressa Em 3d, Para Aplicação Em Próteses Em Animais De Pequeno E Médio Porte. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 221-225, 2018. Editora Cubo. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1593>.

DALOLA, Simone *et al.* Seebeck effect in ZnO nanowires for micropower generation. **Procedia Engineering**, [S.L.], v. 25, p. 1481-1484, 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.366>.

DIZON, J. R. C. *et al.* Mechanical characterization of 3D-printed polymers. **Additive Manufacturing**, v. 20, p. 44–67, 2019.

DOLSON, Conor M. *et al.* Wearable Sensor Technology to Predict Core Body Temperature: a systematic review. **Sensors**, [S.L.], v. 22, n. 19, p. 7639, 9 out. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s22197639>.

DU, Yong *et al.* Thermoelectric materials and devices fabricated by additive manufacturing. **Vacuum**, [S.L.], v. 178, p. 109384, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109384>.

EMBRAPA. **Resultados e impactos positivos da pesquisa agropecuária na economia, no meio ambiente e na mesa do brasileiro**. 2022. Disponível em: <https://www.embrapa.br/>. Acesso em: 04 abr. 2022.

EVORA, Maria Cecilia *et al.* Single-step process to improve the mechanical properties of carbon nanotube yarn. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [S.L.], v. 9, p. 545-554, 13 fev. 2018. Beilstein Institut. <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.9.52>

FILCHAKOVA, Marina; SAIK, Vladimir. **Single-walled carbon nanotubes: structure, properties, applications, and health & safety**. 2021. TUBALL. Disponível em: <https://tuball.com/articles/single-walled-carbon-nanotubes>. Acesso em: 12 mar. 2022.

GADEA, Gerard *et al.* Semiconductor Nanowires for Thermoelectric Generation. **Semiconductors And Semimetals**, [S.L.], p. 321-407, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/bs.semsem.2018.01.001>

GAN, Lu *et al.* Antibacterial nanocomposite based on carbon nanotubes–silver nanoparticles-co-doped polylactic acid. **Polymer Bulletin**, [S.L.], v. 77, n. 2, p. 793-804, 11 abr. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-019-02776-1>

GUERREIRO, Miguel *et al.* Development of electrically conductive polymer nanocomposites for the automotive cable industry. **Polímeros**, [S.L.], v. 31, n. 2, p. 0-19, 2021. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.20210017>.

HE, Xinyang *et al.* PEDOT: pss/cnt composites based ultra-stretchable thermoelectrics and their application as strain sensors. **Composites Communications**, [S.L.], v. 27, p. 100822, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coco.2021.100822>.

HORIBA. **LabRAM HR Evolution Confocal Raman Microscope**. 2022. Disponível em: <https://www.horiba.com/>. Acesso em: 1 maio 2022.

HUANG, Haizhou *et al.* Graphene-Based Sensors for Human Health Monitoring. **Frontiers In Chemistry**, [S.L.], v. 7, p. 1-15, 11 jun. 2019. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2019.00399>.

HUANG, Wenxin *et al.* Thermoelectric properties of sorted semiconducting single-walled carbon nanotube sheets. **Science And Technology Of Advanced Materials**, [S.L.], v. 20, n. 1, p. 97-104, 1 mar. 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/14686996.2019.1567107>

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, pp. 56-58, 1991.

KALAKONDA, Parvathalu *et al.* Studies of electrical, thermal, and mechanical properties of single-walled carbon nanotube and polyaniline of nanoporous nanocomposites. **Nanomaterials And Nanotechnology**, [S.L.], v. 11, p. 184798042110011, 1 jan. 2021. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/18479804211001140>

KANG, Young Hun *et al.* Enhanced Thermoelectric Performance of Conjugated Polymer/CNT Nanocomposites by Modulating the Potential Barrier Difference between Conjugated Polymer and CNT. **Acs Applied Electronic Materials**, [S.L.], v. 1, n. 7, p. 1282-1289, 28 jun. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsaelm.9b00224>.

KAUPPILA. 3D Printing for Mass Production: High-Volume 3D Printing in 2023. 2023. All3DP. Disponível em: <https://all3dp.com/1/3d-printing-for-mass-production/#:~:text=For%20example%2C%20razor%20maker%20Gillette,Production%20Flexibility>. Acesso em: 28 jun. 2023.

KOGA, Daisuke *et al.* Applications of Scanning Electron Microscopy Using Secondary and Backscattered Electron Signals in Neural Structure. **Frontiers In Neuroanatomy**, [S.L.], v. 15, p. 0-27, 2 dez. 2021. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fnana.2021.759804>

KOWALEWSKA, Anna *et al.* Phase Structure and Properties of Ternary Polylactide/Poly(methyl methacrylate)/Polysilsesquioxane Blends. **Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 7, p. 1033, 26 mar. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym13071033>.

KUHT, James; FARMERY, Andrew D.. Body temperature and its regulation. **Anaesthesia & Intensive Care Medicine**, [S.L.], v. 15, n. 6, p. 273-278, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mpaic.2014.03.013>.

KUMANEK, Bogumiła *et al.* Enhancing thermoelectric properties of single-walled carbon nanotubes using halide compounds at room temperature and above. **Scientific Reports**,

[S.L.], v. 11, n. 1, p. 0-11, 21 abr. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-021-88079-w>.

KUMANEK, Bogumiła *et al.* Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 54, n. 10, p. 7397-7427, 13 fev. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-019-03368-0>

LAKKALA, Preethi *et al.* Additive manufacturing technologies with emphasis on stereolithography 3D printing in pharmaceutical and medical applications: a review. **International Journal Of Pharmaceutics: X**, [S.L.], v. 5, p. 100159, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpx.2023.100159>.

LARIN, S. V. *et al.* Multiscale modeling of electrical conductivity of R-BAPB polyimide plus carbon nanotubes nanocomposites. **Physical Review Materials**, [S.L.], v. 5, n. 6, p. 0-15, 22 jun. 2021. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevmaterials.5.066002>

LEGHRIB, Radouane *et al.* Gas sensors based on multiwall carbon nanotubes decorated with tin oxide nanoclusters. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 145, n. 1, p. 411-416, 4 mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.12.044>

LEI, Xiao-Wen *et al.* Radial breathing mode of carbon nanotubes subjected to axial pressure. **Nanoscale Research Letters**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 3-25, 11 ago. 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276x-6-492>

LI, Delong *et al.* High Performance Polymer Thermoelectric Composite Achieved by Carbon-Coated Carbon Nanotubes Network. **Acs Applied Energy Materials**, [S.L.], v. 2, n. 4, p. 2427-2434, 1 abr. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsaem.9b00334>.

LU, Hongxia *et al.* Corrugation-induced metal-semiconductor transition in single-wall carbon nanotubes with a small radius. **Physical Review B**, [S.L.], v. 88, n. 3, p. 3-7, 15 jul. 2013. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.88.035423>

LUO, Yanbing *et al.* Biodegradation Assessment of Poly (Lactic Acid) Filled with Functionalized Titania Nanoparticles (PLA/TiO₂) under Compost Conditions. **Nanoscale Research Letters**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 1-15, 14 fev. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-019-2891-4>.

MACLEOD, Alastair *et al.* Seebeck effect in carbon-nanotube-reinforced cement pastes. **The International Federation For Structural Concrete 5Th International Fib Congress**. Melbourne, p. 1-9. out. 2018.

MAHALE, Rayappa Shrinivas *et al.* Sensor-Based Additive Manufacturing Technologies. **Biointerface Research In Applied Chemistry**, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 3513-3521, 9 ago. 2021. AMG Transcend Association. <http://dx.doi.org/10.33263/briac123.35133521>.

MAHESWARAN, Rajalakshmi *et al.* A Critical Review of the Role of Carbon Nanotubes in the Progress of Next-Generation Electronic Applications. **Journal Of Electronic Materials**, [S.L.], v. 51, n. 6, p. 2786-2800, 7 abr. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-022-09516-8>.

MARTINEZ, Andressa Carmo Pena *et al.* Avaliação do comportamento mecânico dos polímeros ABS e PLA em impressão 3D visando simulação de desempenho estrutural. **Gestão & Tecnologia de Projetos**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 125-141, 6 set. 2019. Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA). <http://dx.doi.org/10.11606/gtp.v14i1.148289>.

MEHMOOD, Ahsan *et al.* The current status and market trend of polylactic acid as biopolymer: awareness and needs for sustainable development. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 72, p. 3049-3055, 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.387>

MESQUITA FILHO, Mauricio Matos de *et al.* Análise microestrutural e microdureza de um nanocompósito de matriz de alumínio reforçada por ntc via metalurgia do pó. **Abm Proceedings**, [S.L.], p. 1-12, fev. 2019. Editora Blucher. <http://dx.doi.org/10.5151/1516-392x-268>.

MISRON, Norhisam *et al.* Effect of Inductive Coil Shape on Sensing Performance of Linear Displacement Sensor Using Thin Inductive Coil and Pattern Guide. **Sensors**, [S.L.], v. 11, n. 11, p. 10522-10533, 3 nov. 2011. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s111110522>.

MOINUDEEN, G. K. *et al.* IoT Applications in Future Foreseen Guided by Engineered Nanomaterials and Printed Intelligence Technologies a Technology Review. **International Journal of Internet of Things**. India, p. 1-43. jan. 2017. Disponível em: [doi:10.5923/j.ijit.20170603.03](https://doi.org/10.5923/j.ijit.20170603.03). Acesso em: 04 fev. 2022.

MONEA, Bogdan Florian *et al.* Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Structures Used for Temperature Measurement. **Sensors**, [S.L.], v. 19, n. 11, p. 2464, 29 maio 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s19112464>.

MONTINARO, N. *et al.* Parameters influencing the stiffness of composites reinforced by carbon nanotubes – A numerical–analytical approach. **Composite Structures**, [S.L.], v. 109, p. 246-252, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.11.004>

MOREIRA, Marcelo Rasga *et al.* O Brasil rumo a 2030? Percepções de especialistas brasileiros(as) em saúde sobre o potencial de o País cumprir os ODS Brazil heading to 2030. **Saúde em Debate**, [S.L.], v. 43, n. 7, p. 22-35, 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0103-11042019s702>

MOREIRA, Rui Miguel Dias. **Conceção de um sistema de medição sem contacto da temperatura do polímero à saída do bico de uma impressora 3D FDM**. 2017. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, Universidade do Porto, Porto, 2017.

MORTUZA, Abdul Al *et al.* Pico-current Measurement Challenges and Remedies: a review. **Universal Journal of Engineering Science**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 57-63, nov. 2017. Horizon Research Publishing Co., Ltd.. <http://dx.doi.org/10.13189/ujes.2017.050401>

MUKHERJEE, S.; ASSALI, S.; MOUTANABBIR, O. “Group IV Nanowires for Carbon-Free Energy Conversion”. In: **Nanowires for Energy Applications**, v. 98, Semiconductors and Semimetals, Academic Press, pp. 151-229, 2018.

MUV3DPRINT (ed.). **Filamento PLA: A verdade sobre o plástico biodegradável na impressão 3D**. 2022. Disponível em: <https://muv3dprint.com.br/>. Acesso em: 12 abr. 2022.

NASER, Ahmed Z.; DEIAB, I.; DARRAS, Basil M.. Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 11, n. 28, p. 17151-17196, 2021. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d1ra02390j>.

NASIR, Salisu *et al.* Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: a glimpse of their synthesis, properties and some applications. **Materials**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 295, 13 fev. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma11020295>.

NORIZAN, Mohd Nurazzi *et al.* Carbon nanotubes: functionalisation and their application in chemical sensors. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 10, n. 71, p. 43704-43732, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0ra09438b>.

OTA, Hiroki *et al.* Application of 3D Printing for Smart Objects with Embedded Electronic Sensors and Systems. **Advanced Materials Technologies**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 1600013, 2 mar. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/admt.201600013>.

PESSOA, José Dalton Cruz *et al.* Effect of temperature and storage on açaí (*Euterpe oleracea*) fruit water uptake: simulation of fruit transportation and pre-processing. **Fruits**, [S.L.], v. 62, n. 5, p. 295-302, set. 2007. International Society for Horticultural Science (ISHS). <http://dx.doi.org/10.1051/fruits:2007025>.

PIAO, Yanmei *et al.* Comparative study of multiwall carbon nanotube nanocomposites by Raman, SEM, and XPS measurement techniques. **Composites Science and Technology**, [S.L.], v. 208, p. 108753, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108753>

PINHEIRO, Paula Fabíola Pantoja *et al.* Thermoelectric Effect of Buckypaper/Copper Assembly. **Journal of Nanotechnology**, [S.L.], v. 2019, p. 1-6, 13 out. 2019. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2019/8385091>.

PINHEIRO, Paula Fabíola Pantoja *et al.* Thermoresistive and thermoelectric properties of coplanar cellulose-MWCNTs buckypaper. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.L.], v. 33, n. 22, p. 17802-17813, 24 jul. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-022-08645-4>

PINTOSSI, Chiara *et al.* Semiconducting Carbon Nanotubes: properties, characterization and selected applications. **Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices**, [S.L.], p. 239-259, 20 nov. 2015. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-25340-4_10

POPOV, Valentin N. *et al.* Two-phonon Raman bands of single-walled carbon nanotubes: a case study. **Physical Review B**, [S.L.], v. 98, n. 8, p. 85-91, 7 ago. 2018. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.98.085413>.

RAMÍREZ-FAZ, José *et al.* Monitoring of Temperature in Retail Refrigerated Cabinets Applying IoT Over Open-Source Hardware and Software. **Sensors**, [S.L.], v. 20, n. 3, p. 846, 5 fev. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s20030846>.

RDEST, Monika *et al.* Carbon Nanotube Wearable Sensors for Health Diagnostics. **Sensors**, [S.L.], v. 21, n. 17, p. 5847, 30 ago. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s21175847>.

REIS, Marcos Allan Leite dos *et al.* Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling. **Aip Advances**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 015323, jan. 2018. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5018745>.

REMELI, Muhammad Fairuz *et al.* Experimental study of a mini cooler by using Peltier thermoelectric cell. *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, [S.L.], v. 788, n. 1, p. 012076, 1 abr. 2020. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/788/1/012076>.

RIVADENEYRA, Almudena *et al.* A novel electrode structure compared with interdigitated electrodes as capacitive sensor. *Sensors And Actuators B: Chemical*, [S.L.], v. 204, p. 552-560, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.010>.

ROCHA, Diego P. *et al.* Electrochemical Sensors Enabled by 3D Printing: a tutorial for beginners. **Reference Module in Biomedical Sciences**, [S.L.], jan. 2021. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-822548-6.00021-2>.

RUBEL, Robiul Islam *et al.* Carbon nanotubes agglomeration in reinforced composites: a review. **Aims Materials Science**, [S.L.], v. 6, n. 5, p. 756-780, 2019. American Institute of Mathematical Sciences (AIMS). <http://dx.doi.org/10.3934/matricsci.2019.5.756>

RUNKA, Tomasz *et al.* Spectroscopic properties of polymer composites. **Physical Sciences Reviews**, [S.L.], v. 2, n. 8, p. 0-19, 29 jul. 2017. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/psr-2017-0025>.

SAKIN, Mehmet; KIROGLU, Yusuf Caner. 3D Printing of Buildings: construction of the sustainable houses of the future by bim. *Energy Procedia*, [S.L.], v. 134, p. 702-711, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.562>.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008. 276 p.

SALCEDO, Manuel Alejandro Cardona *et al.* Polylactic acid/multi walled carbon nanotubes (PLA/MWCNT) nanocomposite for 3D printing of medical devices. **Revista de Ciencias Tecnológicas**, [S.L.], v. 4, n. 4, p. 388-398, 9 dez. 2021. Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología de la UABC. <http://dx.doi.org/10.37636/recit.v44388398>.

SAMMED, Khan Abdul *et al.* Reduced holey graphene oxide film and carbon nanotubes sandwich structure as a binder-free electrode material for supercapacitor. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 0-15, 11 fev. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-58162-9>.

SANATI, Mehdi *et al.* Development of Nanocomposite-Based Strain Sensor with Piezoelectric and Piezoresistive Properties. *Sensors*, [S.L.], v. 18, n. 11, p. 3789, 6 nov. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s18113789>.

SANDOVAL, Stefania *et al.* Determination of the length of single-walled carbon nanotubes by scanning electron microscopy. **MethodsX**, [S.L.], v. 5, p. 1465-1472, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mex.2018.11.004>

SANTANA, Leonardo *et al.* Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 23, n. 4, p. 1-28, 6 dez. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0601>.

SHAHRUBUDIN, N.; LEE, T.C.; RAMLAN, R.. An Overview on 3D Printing Technology: technological, materials, and applications. **Procedia Manufacturing**, [S.L.], v. 35, p. 1286-1296, 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.089>.

SILVA, Amanda Araujo. **Estudo da Otimização de Área Eletroquímica Ativa dos Nano-Compósitos Cnt-Go e sua Aplicação em Deionização Capacitiva**. 2019. 2013 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Inpe, São José dos Campos, 2019.

STANCIU, Nicoleta-Violeta *et al.* Thermal, Rheological, Mechanical, and Electrical Properties of Polypropylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. **Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 2, p. 187, 7 jan. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym13020187>

SU, Yi *et al.* Printable, Highly Sensitive Flexible Temperature Sensors for Human Body Temperature Monitoring: a review. **Nanoscale Research Letters**, [S.L.], v. 15, n. 1, p. 0-15, 15 out. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-020-03428-4>.

SUBEESH, A.; MEHTA, C.R.. Automation and digitization of agriculture using artificial intelligence and internet of things. **Artificial Intelligence In Agriculture**, [S.L.], v. 5, p. 278-291, 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aiaa.2021.11.004>.

TAMAYO-VEGAS, Sebastian *et al.* The Effect of Agglomeration on the Electrical and Mechanical Properties of Polymer Matrix Nanocomposites Reinforced with Carbon Nanotubes. **Polymers**, [S.L.], v. 14, n. 9, p. 1842, 29 abr. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym14091842>

TEIXEIRA, Stefanie *et al.* Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications. **C**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 42, 30 abr. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/c7020042>.

TRINDADE, Jorge. NANOTUBOS DE CARBONO: PROPRIEDADES E FUNCIONALIZAÇÃO. **Egitania Scientia**. 9. 5-17. (2011).

TSOLAKIS, Naoum *et al.* Sensor Applications in Agrifood Systems: current trends and opportunities for water stewardship. **Climate**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 44, 20 mar. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/cli7030044>.

VARSANO, Daniele *et al.* Carbon nanotubes as excitonic insulators. **Nature Communications**, [S.L.], v. 8, 13 nov. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-017-01660-8>.

VAYSHBEYN, Leonid Ilyich *et al.* Poly(lactic acid)-Based Blends: a comprehensive review. **Applied Sciences**, [S.L.], v. 13, n. 8, p. 5148, 20 abr. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/app13085148>.

WAJECKA-ZACHARSKA *et al.* Effect of Temperatures Used in Food Storage on Duration of Heat Stress Induced Invasiveness of *L. monocytogenes*. **Microorganisms**, [S.L.], v. 7, n. 10, p. 467, 17 out. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/microorganisms7100467>

WITAS, Piotr *et al.* Impact of microstructure on the thermoelectric properties of the ternary compound $Ce_3Cu_3Sb_4$. **Materials Characterization**, [S.L.], v. 123, p. 256-263, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2016.11.031>.

YANG, Hui *et al.* 3D Printing of Flexible Electronic Devices. *Small Methods*, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 1700259, 20 nov. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/smt.201700259>.

YANG, Kap Seung *et al.* Double-walled carbon nanotubes: synthesis, structural characterization, and application. *Carbon Letters*, 15(2), 77–88. (2014)
<http://doi.org/10.5714/CL.2014.15.2.077>

ZHANG, Peng *et al.* Influence of carbon nanotube on properties of concrete: a review. *Construction And Building Materials*, [S.L.], v. 369, p. 130388, mar. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130388>.

ZHOU, Xing *et al.* Additive manufacturing of CNTs/PLA composites and the correlation between microstructure and functional properties. **Journal of Materials Science & Technology**, [S.L.], v. 60, p. 27-34, jan. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.038>.

ZOUI, M. A. *et al.* A Review on Thermoelectric Generators: Progress and Applications. **Energies**, v. 13, n. 14, Article Number 3606, pp. 1-32, 2020.

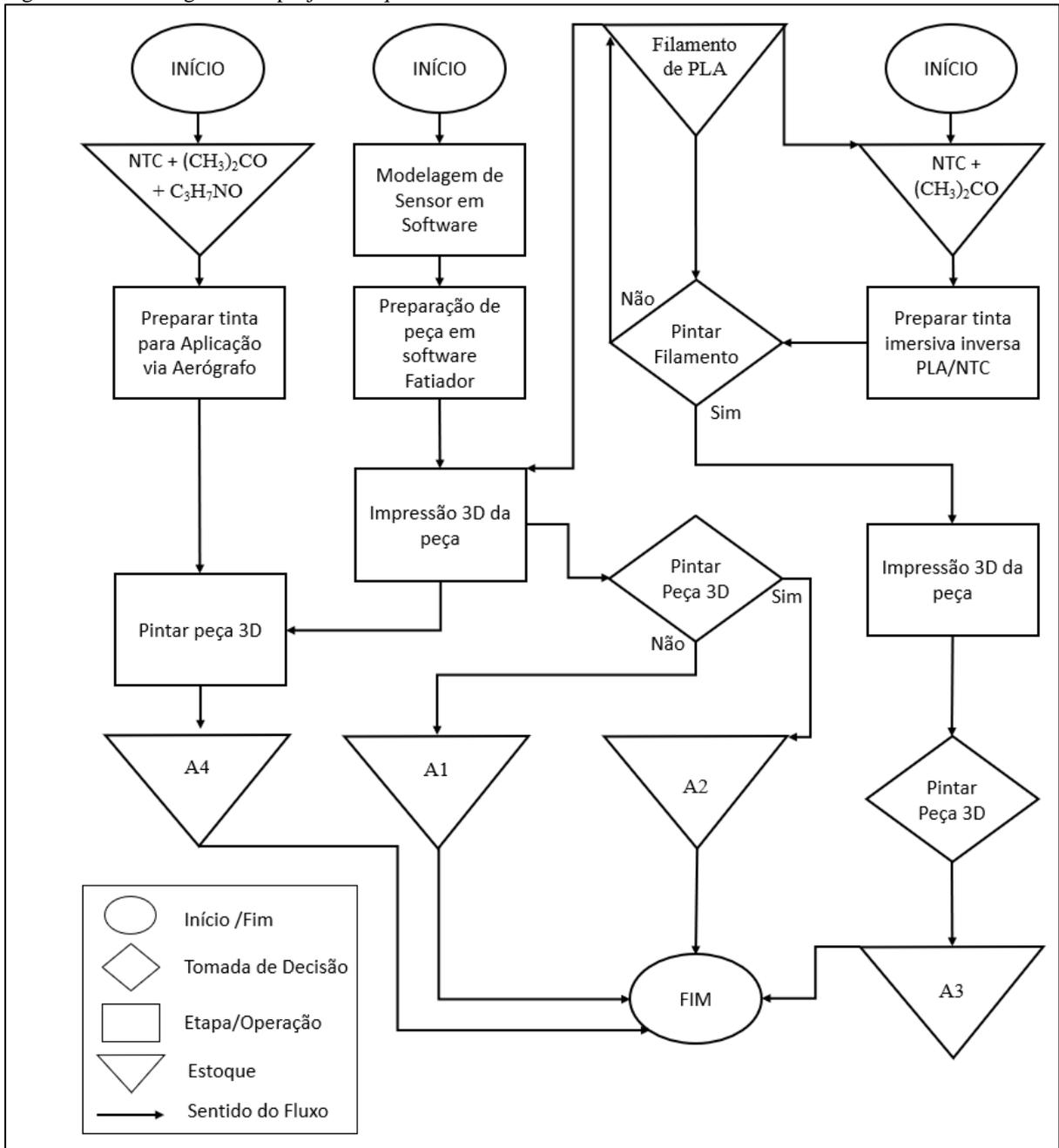
ZUBKIEWICZ, Agata *et al.* Comparing Multi-Walled Carbon Nanotubes and Halloysite Nanotubes as Reinforcements in EVA Nanocomposites. **Materials**, [S.L.], v. 13, n. 17, p. 3809, 28 ago. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13173809>

3DFILA. **PLA transparente (Natural Transparer)**. 2022. Disponível em:
<https://3dfila.com.br/>. Acesso em: 22 abr. 2022.

APÊNDICE A

FLUXOGRAMA DO PROJETO PRELIMINAR

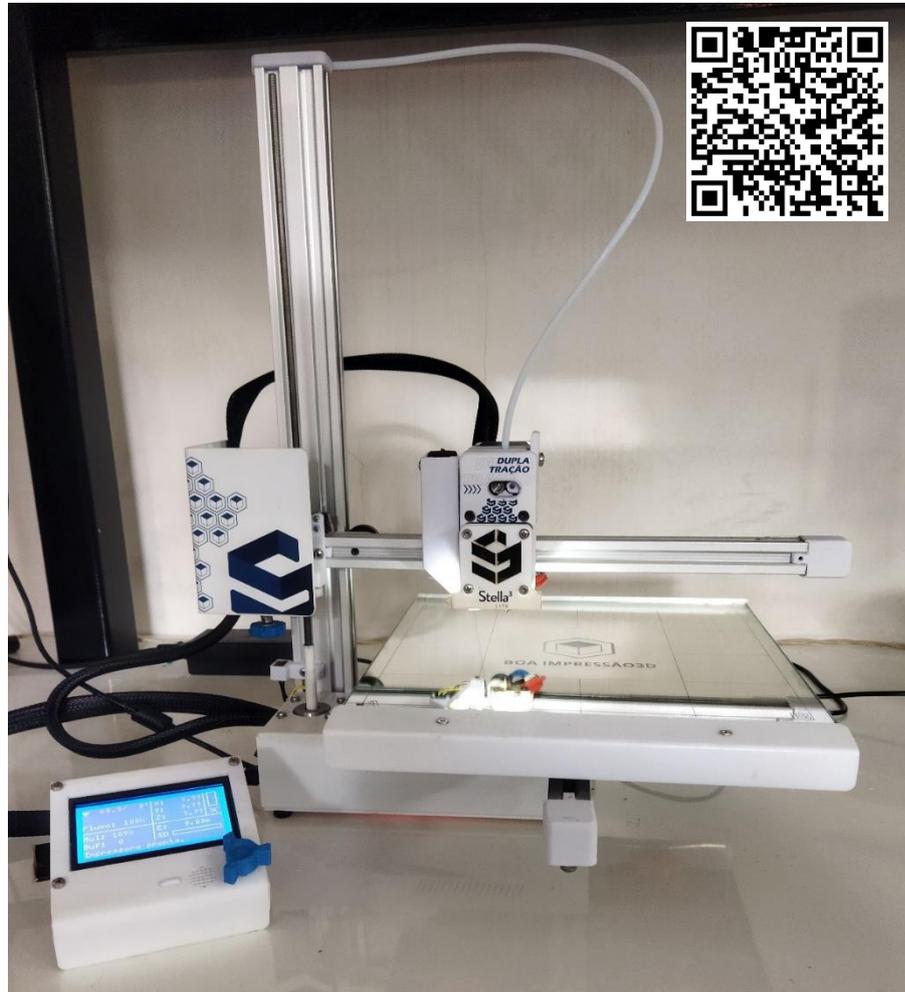
Figura A. 1 - Fluxograma do projeto no qual é determinado o método de síntese de cada amostra.



APÊNDICE B

IMPRESSORA 3D STELLA 3 LITE

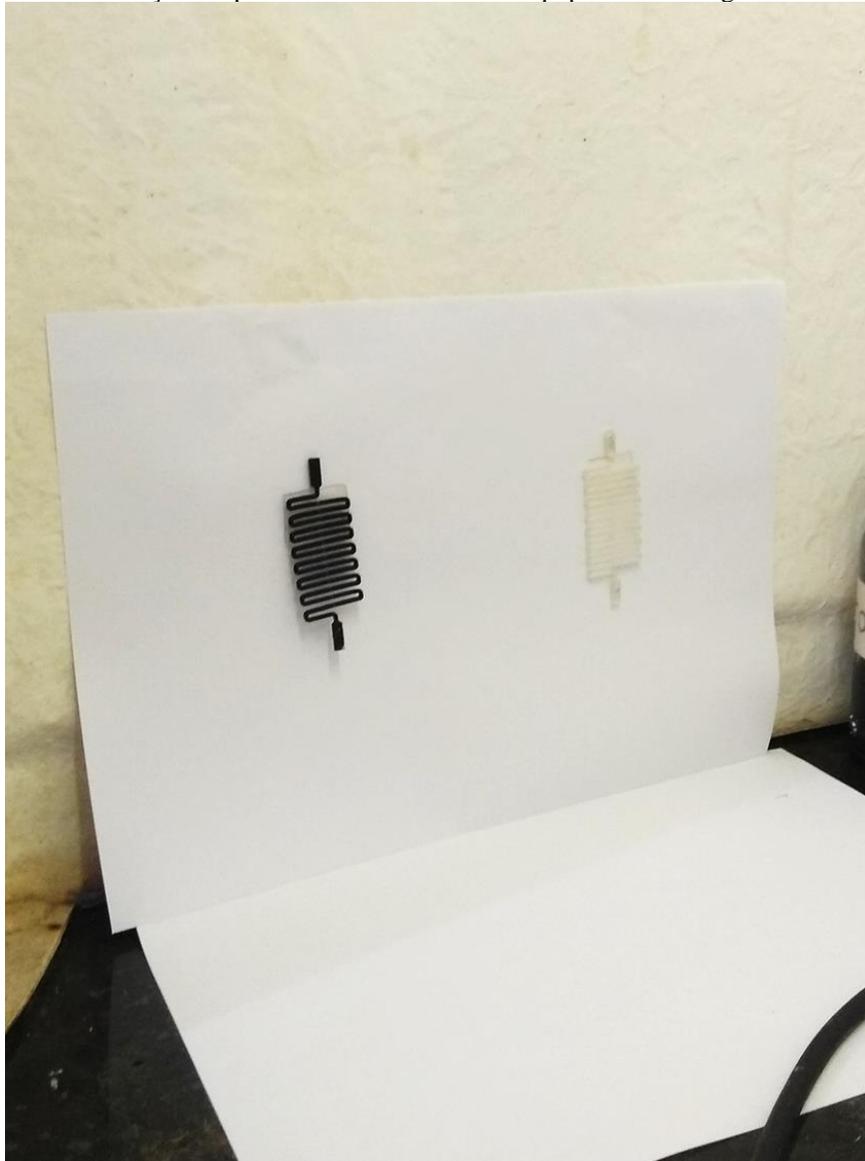
Figura B. 1 - Impressora 3D Stella 3 lite (Boa Impressão 3D) com tecnologia FDM e duplo tracionador acoplado.



APÊNDICE C

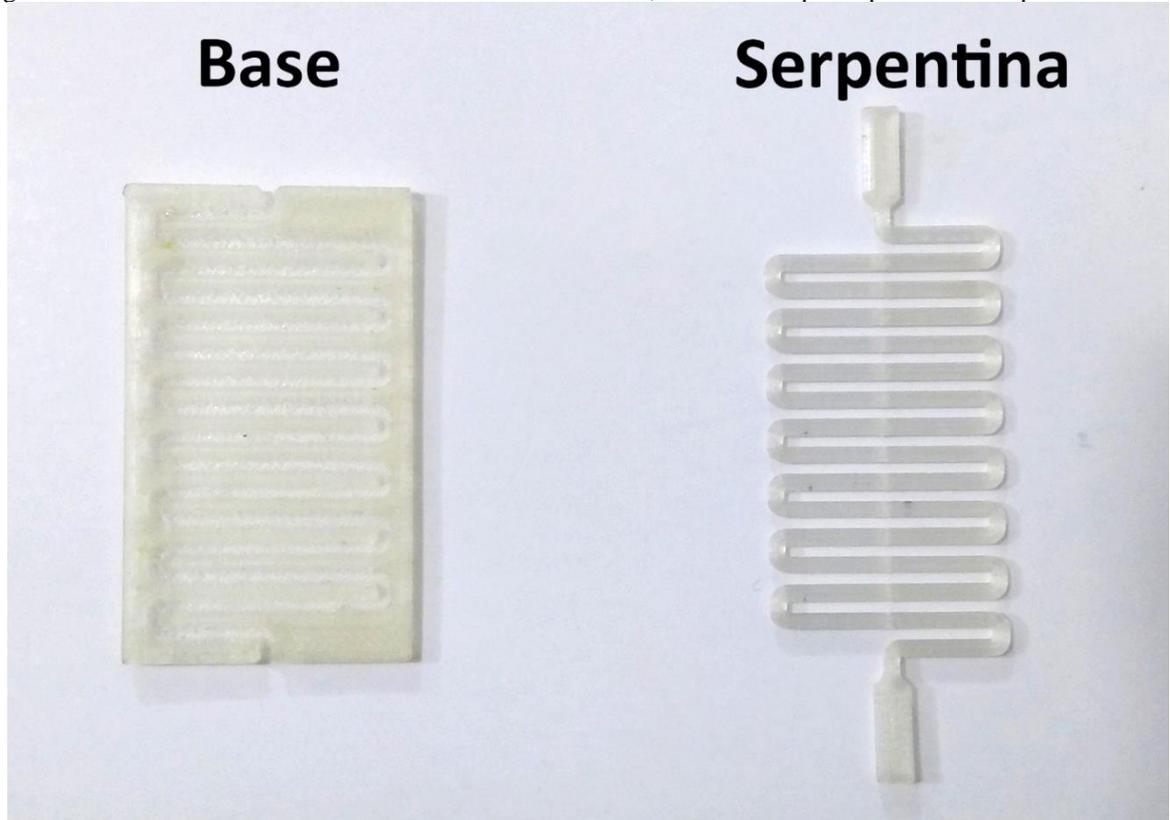
FIXAÇÃO DE SERPENTINA PARA PINTURA VIA AERÓGRAFO

Figura C. 1 – Formato de fixação em pintura com NTCs usando equipamento Aerógrafo.



APÊNDICE D**ESTRUTURA DO SENSOR EM FORMATO DE SERPENTINA E SUA BASE**

Figura D. 1 – Estruturas fundamentais e encaixáveis do sensor, constituído apenas por PLA transparente natural.



APÊNDICE E

IMAGEM CONCEITUAL DO DISPOSITIVO DESENVOLVIDO EM UM “IoT”

Figura E. 1 – Sistemas Conceitual de Controle de Temperatura Corpórea e de Câmaras Frias- Ambos os dispositivos possuem um formato Hexagonal e dimensão de 8 x 6 x 1,5cm. Em sua parte inferior, apresenta uma serpentina em PLA/NTCs como elemento sensor.

