



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



ROSIELEM SILVA DIAS QUARESMA

**SENSOR DE UMIDADE QUIMIORRESISTIVO NANOESTRUTURADO IMPRESSO
EM 3D BASEADO EM ABS/NTCs COM REVESTIMENTO DE FÉCULA DE
MANDIOCA (*Manihot esculenta*)/NTCs**

Ananindeua/PA

2026

ROSIELEM SILVA DIAS QUARESMA

**SENSOR DE UMIDADE QUIMIORRESISTIVO NANOESTRUTURADO IMPRESSO
EM 3D BASEADO EM ABS/NTCs COM REVESTIMENTO DE FÉCULA DE
MANDIOCA (*Manihot esculenta*)/NTCs**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM-UFPA), do Campus Universitário de Ananindeua, da Universidade Federal do Pará.

Orientador(a): Marcos Allan Leite dos Reis

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

Linha de pesquisa: Materiais Nanoestruturados.

Ananindeua/PA

2026

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)

Q1s Quaresma, Rosielem Silva Dias.
SENSOR DE UMIDADE QUIMIORRESISTIVO
NANOESTRUTURADO IMPRESSO EM 3D BASEADO EM ABS/NTCs
COM REVESTIMENTO DE FÉCULA DE
MANDIOCA (Manihot esculenta)/NTCs / Rosielem Silva Dias Quaresma.
— 2026.
101 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, 2026.

1. Nanotubos de Carbono. 2. Impressão 3D. 3. Fécula de
Mandioca. 4. Sensor. I. Título.


CDD 620.11

**SENSOR DE UMIDADE QUIMIORRESISTIVO NANOESTRUTURADO IMPRESSO
EM 3D BASEADO EM ABS/NTCs COM REVESTIMENTO DE
FÉCULA DE MANDIOCA (*Manihot esculenta*)/NTCs**


ROSIELEM SILVA DIAS QUARESMA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS (PPGCEM) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.


Examinado por:

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS ALLAN LEITE DOS REIS**
Data: 27/05/2026 17:22:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis Orientador -
PPGCEM/UFPA

Documento assinado digitalmente
 **ALESSANDRA NASCIMENTO BRAGA**
Data: 27/05/2026 07:39:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^a Alessandra Nascimento Braga
Examinadora Interna - PPGCEM/UFPA

Documento assinado digitalmente
 **CARLOS EDUARDO CAVA**
Data: 27/05/2026 08:44:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava Examinador
Externo - PPGCEM/UTFPR - Londrina

Dedico às minhas ancestrais negras e quilombolas. Mulheres que não tiveram seus nomes nos livros, mas abriram caminhos onde só existia mato fechado. Com mãos calejadas, lágrimas escondidas e fé inabalável, tornaram fértil o chão que hoje piso. Essa conquista não é minha. É o fruto do que vocês plantaram com a vida.

Obrigada por existirem em mim.

AGRADECIMENTOS

Expresso minha eterna gratidão a Deus, que me sustenta todos os dias, com seu amor, misericórdia e sua mão poderosa. A Virgem maria que, intercede por minhas preces. E a todos aqueles de forma direta e indireta contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

Aos meus pais, Raimundo e Rosinete, expresso minha profunda gratidão, por todo amor, incentivo, compreensão e carinho. Obrigada por sempre me apoiarem e incentivarem a nunca desistir dos meus sonhos e por acreditarem que a educação muda vidas, pois de fato muda. Muito obrigada, de todo meu coração.

Às minhas irmãs de sangue, Beatriz e Raquel, por todo carinho, admiração, incentivo e apoio, que são fundamentais para minha caminhada, tornando-a mais significativa.

Ao meu esposo, Luciano, cujo amor, cuidado, motivação, compreensão, e ensinamentos, foram e são fundamentais para minha caminhada acadêmica, profissional e pessoal. Seu amor e cuidado são alívios e acalentos para meu coração e minha mente muitas vezes confusa, sua presença torna essa jornada mais leve e prazerosa.

Aos meus sogros, Lucio e Joana, que cuidam e me amam como filha, obrigada por suas compreensões, afetos, cuidados e incentivo. Vocês fazem parte desta jornada e sem apoio, eu não conseguiria.

Aos meus amigos e amigas de vida, Flávio, Sabrina, Suellen, Raiane, Cleise, Marcicleide, Daynara, Mary, Nildes, Lilian, Iorhana e Renan, que fazem com que essa jornada seja mais leve e tranquila, com seus incentivos, carinho, atenção, cuidado, risadas, crossfits e muitas vezes com suas simples presenças, já acalmam a mente e o coração.

Às minhas crianças, que mesmo não tendo muita noção do poder de seus afetos, trazem amor, doçura, inocência e muita calma. A existência de vocês em minha vida é o afago necessário para que eu possa seguir.

Aos colegas de pesquisa do LabNano 3D, Luciano, Sabrina, Leandro, Pedro, Luíza, Dhonata, Paula, Karla, Mário, Wanessa, Thiago, Vitor Rocha, entre outros que contribuíram muito em todas as etapas da pesquisa, das discussões sobre os mais variados temas às caracterizações realizadas. Dentre todos destaco o meu orientador professor doutor Marcos Allan Leite dos Reis, cujas sugestões e insights foram fundamentais para a concepção e desenvolvimento deste trabalho. A orientação, dedicação e paciência ao longo deste processo foi fundamental para este novo caminho na Ciência e Engenharia de Materiais. Agradeço também aos demais membros da banca examinadora pela disponibilidade em avaliar esta dissertação e contribuir com a evolução deste trabalho.

A todos os professores que contribuíram com a minha formação, desde a educação básica até o mestrado, em particular o corpo docente do PPGCEM.

À Associação de Discente Quilombolas, por nos acolher, nos incentivar e nos ajudar a ocupar e permanecer nos espaços das universidades.

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

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

“É melhor ter perguntas que não podem ser respondidas do que ter respostas que não podem ser questionadas”

(Richard Feynman)

RESUMO

Com o aumento da população mundial, as estimativas apontam que a demanda por alimentos irá aumentar de 35% para 56% até 2050, conseqüentemente, a produção na indústria alimentícia deverá ser cada vez maior. Além disso, a crise climática, faz com que o ciclo de água do planeta passe por um desequilíbrio, causando estiagens mais prolongadas e mudanças nos padrões da chuva. Neste contexto, faz-se necessário o desenvolvimento de sensores nanoestruturados para monitoramento de umidade do solo, compostos por dispositivos produzidos por impressão 3D baseados em nanocompósito poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)/nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico (ABS/f-NTCPM) e revestidos por filmes de fécula de mandioca nanoestruturados com f-NTCPM (FM/f-NTCPM). Os substratos foram prototipados e impressos por modelagem por deposição de material fundido (FDM) e nanoestruturados por imersão em solução 7:1 H₂O/N,N-dimetilformamida com 1 mg mL⁻¹ de f-NTCPM em banho ultrassônico. Foram obtidos cinco grupos de amostras: ABS nanoestruturado (n-ABS), n-ABS/FM, n-ABS/n1-FM (1% em massa de f-NTCPM), n-ABS/n2-FM (2% m/m de f-NTCPM) e n-ABS/n3-FM (3% m/m de f-NTCPM). Os dispositivos foram caracterizados morfológicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por espectroscopia Raman, bem como caracterizações e teste elétricos e ângulo de contato. Os resultados do MEV confirmaram a impregnação superficial de f-NTCPM na matriz polimérica com a formação de filmes com espessura média de $1,645 \pm 0,236 \mu\text{m}$. A espectroscopia Raman revelou os modos vibracionais característicos dos NTCs (bandas D, G e 2D), da FM e do ABS, indicando que o revestimento com FM e f-NTCPM modifica a estrutura eletrônica dos nanotubos de forma dependente da concentração. Os testes de umidade do sensor em câmara, em relação ao sensor convencional HW-390, resultaram em sensibilidades médias que variam de $0,00152 \pm 0,00059 \text{ \%}\cdot\text{\%UR}^{-1}$ (n-ABS) à $0,3409 \pm 0,02829 \text{ \%}\cdot\text{\%UR}^{-1}$ (n-ABS/n3-FM). O ângulo de contato reduziu de $89,87 \pm 0,91^\circ$ no ABS puro para $45,58 \pm 1,33^\circ$ em n-ABS/FM, indicando hidrofília superficial do sensor com a presença de fécula e f-NTC. Os resultados indicam que o aumento de sensibilidade com a concentração de f-NTCPM no filme de fécula está associado à formação de redes condutoras na camada ativa, cuja tumefação através da hidratação revestimento amplifica a variação de resistência elétrica por unidade de umidade. O dispositivo possibilitará a integração a uma plataforma IoT com microcontrolador ESP32, demonstrando sua aplicabilidade em monitoramento remoto de umidade do solo.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono; impressão 3D; fécula de mandioca; sensor.

ABSTRACT

With the growth of the world population, estimates indicate that food demand will increase by 35% to 56% by 2050. Consequently, production in the food industry will need to rise accordingly. In addition, the climate crisis is disrupting the planet's water cycle, leading to longer droughts and changes in rainfall patterns. In this context, the development of nanostructured sensors for soil-moisture monitoring is valuable. These sensors consist of 3D-printed devices based on a poly(acrylonitrile–butadiene–styrene)/carboxylic-acid-functionalized multiwalled carbon nanotube nanocomposite (ABS/f-MWCNTs) and coated with cassava-starch films nanostructured with f-MWCNTs (CS/f-MWCNTs). Substrates were prototyped and printed by fused deposition modeling (FDM) and nanostructured by immersion in a 7:1 H₂O/N,N-dimethylformamide solution containing 1 mg mL⁻¹ f-MWCNTs under ultrasonic bath. Five sample groups were obtained: nanostructured ABS (n-ABS), n-ABS/CS, n-ABS/n1-CS (1 wt% f-MWCNTs), n-ABS/n2-CS (2 wt% f-MWCNTs), and n-ABS/n3-CS (3 wt% f-MWCNTs). The devices were morphologically characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Raman spectroscopy, as well as by electrical characterization and testing, and contact-angle measurements. SEM results confirmed the surface impregnation of f-MWCNTs in the polymer matrix and the formation of films with an average thickness of 1.645 ± 0.236 μm . Raman spectroscopy revealed the characteristic vibrational modes of CNTs (D, G, and 2D bands), cassava starch, and ABS, indicating that coating with cassava starch and f-MWCNTs modifies the electronic structure of the nanotubes in a concentration-dependent manner. Humidity tests in a chamber, compared with the conventional HW-390 sensor, resulted in average sensitivities ranging from $0,00152 \pm 0,00059$ %·%RH⁻¹ (n-ABS) to 0.03409 ± 0.02829 %·%RH⁻¹ (n-ABS/n3-CS). The contact angle decreased from $89.87 \pm 0.91^\circ$ for neat ABS to $45.58 \pm 1.33^\circ$ for n-ABS/CS, indicating increased surface hydrophilicity of the sensor due to the presence of starch and f-MWCNTs. The results indicate that the sensitivity increase with f-MWCNT concentration in the starch film is associated with the formation of conductive networks in the active layer, whose swelling upon hydration of the coating amplifies the change in electrical resistance per unit humidity. The device enables integration into an IoT platform using an ESP32 microcontroller, demonstrating its applicability for remote soil-moisture monitoring.

Keywords: Carbon nanotubes; 3D printing; cassava starch; sensor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Nanotubos de carbono de (a) paredes simples, (b) paredes duplas e (c) paredes múltiplas e suas dimensões usuais.....	29
Figura 2 - Diferentes quiralidades para classificar os NTCs.....	30
Figura 3 - Comportamento metálico e semicondutor a partir dos índices de Hamada.....	30
Figura 4 - Esquema do processo de funcionalização covalente de nanotubos de carbono em refluxo ácido em HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (1:3) a 140 °C.....	32
Figura 5 – Arranjo de sensor químico baseado em NTCs.....	33
Figura 6 – Língua eletrônica baseada em buckypaper e NTCs.....	34
Figura 7 – Estruturas químicas da amilose e da amilopectina.....	35
Figura 8 - Esquema básico da extrusão e deposição de filamentos termoplásticos por FDM. 38	
Figura 9 – Modelo de substrato em vista (I) frontal, (II) lateral, (III) superior, (IV) inferior, e (V) em perspectiva e suas principais dimensões, montado com a capa de manuseio 3D, modelado em formato de grade.	44
Figura 10 - Fluxograma do processo de produção da solução de NTCs (a), impressão do substrato (b) e nanoestruturação do ABS (c).....	45
Figura 11 – (a) Produção da solução FM, (b) FM em gel e (c) imersão do dispositivo para revestimento do ABS nanoestruturado.	46
Figura 12 - Vista explodida do dispositivo completo, apresentando todas as suas partes: substrato nanoestrutura (I), camada de tinta prata (II), filme para revestimento (III), fios elétricos (IV), capa de manuseio (V), câmara de proteção (VI), papel filtro qualitativo (VII) e trava do papel filtro (VIII).....	47
Figura 13 - Pontos de medições elétricas em três pontos indicados por P1, P2 e P3 e medições nos fios indicados por P.	48
Figura 14 - Aparato para realização do teste de umidade: (a) Caixa de acrílico, (b) sistema de gotejamento controlado, (c) sensor convencional de umidade do solo capacitivo V2.0, HW-390, (d) dispositivo nanoestruturado, (e) picoamperímetro da marca Keithley, modelo 2450, (f) ESP32.	49
Figura 15 – Aparato para captura do ângulo de contato, para o para realização do teste de hidrofiliidade dos dispositivos. Micropipeta de precisão indicada pela seta roxa, gota de água deionizada indicada pelo círculo preto, câmera digital apontada pela seta verde, suporte fixo indicado pela seta vermelha, dispositivo mostrado dentro do círculo preto, fonte de iluminação	

- apontada pela seta laranja e para espalhamento da luz, usou-se uma folha de papel branca, mostrada pela seta amarela. 51
- Figura 16 – Microscopias superficiais das amostras de ABS (a), de AD/NTC (b) e com proporções de 1:1 (c), 1:3 (d) e 7:1 (e) submetidas a 1 banho ultrassônico, com ampliação de 13,8 kx. As setas laranjas mostram as deformações no ABS, as setas amarelas mostram nanotubos dispersos, as setas verdes mostram a formação de aglomerados, as setas azuis indicam NTCs impregnados na superfície do polímero, as áreas selecionadas em roxo indicam a refusão do ABS, as setas roxas mostram a dispersão e impregnação dos NTCs através da refusão. 53
- Figura 17 – Microscopias superficiais das amostras de AD/NTC (a) e com proporções de 1:1 (b), 1:3 (c) e 7:1 (d) submetidas a 5 banhos ultrassônicos, com ampliação de 13,8 kx. As setas vermelhas mostram a superfície com NTCs dispersos e não impregnados no ABS, indicados pelas setas laranja tem-se superfícies com excessos de poros, as setas verdes indicam a formação de poros com diferente proporção de DMF e água, as setas azuis apresentam NTCs na superfície do substrato. 55
- Figura 18 - Dispositivo sensor impresso em ABS, nanoestruturado e revestido, em (a) substrato nanoestruturado e revestido, (b) tem-se o dispositivo montado e com os fios fixos, (c) câmara protetora, com papel filtro anexada, (d) destaca o dispositivo acoplado na capa de proteção, com montagem completa para uso. 57
- Figura 19 – Microscopias superficiais dos dispositivos n-ABS (a), n-ABS/FM (b) n-ABS/n1-FM (c), n-ABS/n2-FM (d) e n-ABS/n3-FM (e) após revestimento, com baixa ampliação entre 1,38 kx a 1,40 kx. As setas verdes indicam NTCs aglomerados e impregnados ao substrato de ABS pela refusão do solvente DMF, a área vermelha destaca a superfície com aparência mais regular, com rachaduras e porosidade abaixo do filme, mostrando que, há revestimento dos NTCs que estão impregnados no ABS. 58
- Figura 20 – Microscopias superficiais dos dispositivos (a) n-ABS/FM, (b) n-ABS/n1-FM, (c) n-ABS/n2-FM e (d) n-ABS/n3-FM após revestimento, com alta ampliação de 14 kx. A seta vermelha mostra a parte superior sem a presença de NTCs, já a parte inferior possui NTCs impregnados como mostra a seta verde, as áreas azuis apresentam parte da superfície dos substratos com NTCs, as setas roxas parte da superfície dos filmes com os três percentuais 1%, 2% e 3% de NTCs, as setas laranjas mostram NTCs impregnados e dispersos, as setas amarelas formação de aglomerados e as áreas rosas indicam regiões de rachaduras. 59
- Figura 21 – Microscopia lateral do filme n-ABS/n1-FM, com ampliação de 13,3 kx. As setas azuis superfície do substrato com NTCs impregnados sobre ela, a seta verde indica parte da

superfície do filme de n-ABS/n1-FM e seta vermelha mostra a lateral do filme lateral em uma região de fratura.....	61
Figura 22 – Deconvolução dos Espectros Raman do grupo de amostra de 900 a 1800 cm^{-1} . .	62
Figura 23 – Deconvolução dos Espectros Raman do grupo de amostra de 2400 a 3200 cm^{-1} .	64
Figura 24 – Resistência elétrica dos dispositivos, por camadas. Em (a) mostra todas as camadas e em (b) mostra a partir da tinta prata, para melhor visualização dos pontos.	66
Figura 25 – Sinais brutos dos sensores convencional HW-390 e nanoestruturado n-ABS/n3-FM-1.	68
Figura 26 – Sinais brutos, interpolados e suavizados pelo método de Savitzky-Golay com janelas de 10 (SG10) e 100 (SG100) pontos do sensor convencional HW-390.....	69
Figura 27 – Sinal suavizado do sensor convencional HW-390 e sua derivada.	70
Figura 28 – Sinal suavizado do sensor nanoestruturado n-ABS/n3-FM-1, sua linha de base e sua derivada.	71
Figura 29 – Sinais tratados dos sensores convencional HW-390 e nanoestruturado n-ABS/n3-FM-1.	72
Figura 30 – Curva de resposta e ajuste do sensor nanoestruturado em função da umidade relativa.	72
Figura 31 - Ângulo de Contato do teste de hidrofiliidade com barra de escala de 1 mm, ajustado com a sensibilidade dos dispositivos, para fins de comparação.	76
Figura 32 - Curva característica corrente-tensão das amostras de (a) a (c) grupo n-ABS, de (d) a (f) grupo n-ABS/FM, de (g) a (i) grupo n-ABS/n1-FM, de (j) a (l) grupo n-ABS/n2-FM e de (m) a (o) grupo n-ABS/n3-FM.	95
Figura 33 - Dados brutos da resposta a umidade dos sensores nanoestruturados n-ABS e do sensor convencional HW-390.....	96
Figura 34 - Dados brutos da resposta a umidade dos sensores nanoestruturados n-ABS/FM e do sensor convencional HW-390.....	97
Figura 35 - Dados brutos da resposta a umidade dos sensores nanoestruturados n-ABS/n1-FM e do sensor convencional HW-390.	98
Figura 36 -Dados brutos da resposta a umidade dos sensores nanoestruturados n-ABS/n2-FM e do sensor convencional HW-390.....	99
Figura 37 - Dados brutos da resposta a umidade dos sensores nanoestruturados n-ABS/n3-FM e do sensor convencional HW-390.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resistência elétrica a cada banho ultrassônico, para definição da melhor proporção de AD/DMF.	56
Tabela 2 – Sensitividade, intervalo operacional de umidade relativa e intervalo de resposta dos sensores nanoestruturados por grupo.....	73
Tabela 3- Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do FM-Glicerol com $r^2 = 0,95032811$	91
Tabela 4 - Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do ABS com $r^2 = 0,98335719$	91
Tabela 5 - Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do NTCs com $r^2 = 0,91009884$	92
Tabela 6 - Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do n-ABS com $r^2 = 0,98673118$	92
Tabela 7 - Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do n-ABS/FM com $r^2 = 0,98812729$	93
Tabela 8 - Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do n-ABS/n1-FM com $r^2 = 0,99128102$	93
Tabela 9 - Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do n-ABS/n2-FM com $r^2 = 0,99486748$	94
Tabela 10- Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do n-ABS/n3-FM com $r^2 = 0,98920878$	94
Tabela 11 - Ajuste linear da resposta dos sensores nanoestruturados em função da umidade.	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NTCs	Nanotubos de carbono
NTCs – COOH	Nanotubos de carbono funcionalizados com ácido carboxílico.
ABS	Poli (acrilonitrila-butadieno-estireno)
PLA	Poli (ácido láctico)
MOS	Matéria orgânica no solo
IoT	Internet das Coisas (<i>Internet of Things</i>)
NTCPM - COOH	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico
f-NTC	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados
NTCPS	Nanotubos de carbono de paredes simples
NTCPD	Nanotubos de carbono de paredes duplas
NTCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
CVD	Deposição química de vapor
TIC's	Tecnologias de Informação e Comunicação
BP	Buckpaper
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (<i>Food and Agriculture Organization</i>)
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
FM	Fécula de mandioca
NTCPM-COOH	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado com ácido carboxílico
f-NTCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado
NTCs	Nanotubos de Carbono
n-ABS	ABS nanoestruturado com NTCs
n-ABS/FM	ABS nanoestruturado com NTCs revestido com Fécula de Mandioca
n-ABS/n1-FM	ABS nanoestruturado com NTCs revestido com Fécula de Mandioca nanoestruturada com 1% de percentual em massa de nanotubos de carbono
n-ABS/n2-FM	ABS nanoestruturado com NTCs revestido com Fécula de Mandioca nanoestruturada com 2% de percentual em massa de nanotubos de carbono
n-ABS/n3-FM	ABS nanoestruturado com NTCs revestido com Fécula de Mandioca nanoestruturada com 3% de percentual em massa de nanotubos de carbono

LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
MPEG	Museu Paraense Emílio Goeldi
SE	Elétrons secundários (<i>Secondary Electrons</i>)
LEVAP	Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões
LMMiLiE-PPGF-UFPA	Laboratório Multiusuário de Microscopia e Litografia Eletrônica
LabNano 3D	Laboratório de Nanoestruturação 3D

LISTA DE SÍMBOLOS

S/m	Siemens por metros
nm	Nanômetros
C	Carbono
Z	Número atômico
θ	Ângulo quiral
eV	Eletro-Volts
A/cm ²	Ampere por centímetro quadrado
oC	Grau Celsius
W/mK	Watts por metro kelvin
m	Metro
K	Kelvin
T	Tera
NH ₃	Amônia
Nox	Óxidos de nitrogênio
ppm	Partes por milhões
ppb	Partes por bilhões
mM	Milimolar
Ω	Ohms
kHz	Quilo-hertz
mg	Miligrama
ml	Mililitro
g	Gramma
V	Volts
M	Mega
kV	Quilo-Volts
Pa	Pascal
mm	Milimetro
I \times V	Corrente por tensão
R ₀ \times t	Resistência pelo tempo
mV	Milivolt
μ m	Micrometro
G	Giga

K	Quilo
cm ⁻¹	Centímetro a menos um
u.a	Unidade Arbitrária

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Objetivos	22
1.1.1	Objetivo Geral	22
1.1.2	Objetivos Específicos	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Monitoramento do Solo	23
2.2	Sensores de Umidade de Solo	24
2.3	Sensores Nanoestruturados	25
2.4	Nanotubos de Carbono	28
2.4.1	Classificações e propriedades dos NTCs.....	29
2.4.2	Funcionalização dos NTCs.....	31
2.5	Sensores Quimiorresistivos Baseados em Nanotubos de Carbono	32
2.6	Fécula de Mandioca	34
2.7	Sensores produzidos por filmes de FM	35
2.8	Nanocompósitos produzidos por Manufatura Aditiva	38
2.9	Mecanismo de funcionamento do sensor	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	Produção das soluções de f-NTCs	42
3.2	Definição de Solução de f-NTCs	42
3.3	Produção da solução de fécula de mandioca (FM) e FM/f-NTC	43
3.4	Impressão do substrato n-ABS	43
3.5	Nanoestruturação do Substrato	44
3.6	Revestimento do Substrato	45
3.7	Etapas finais de produção do dispositivo	46
3.8	Preparo do Solo e Teste de Umidade	48
3.9	Calibração dos sensores	49
3.10	Teste de Hidrofilidade	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	Definição de Solução de f-NTCs	53
4.1.1	Caracterização Morfológica dos filmes de f-NTC no ABS.....	53
4.1.2	Caracterização Elétrica dos filmes de f-NTC no ABS	56
4.2	Impressão do Dispositivo e Revestimento do Elemento Sensor	57
4.2.1	Obtenção do dispositivo	57

4.2.2	Caracterização Morfológica do Substrato Nanoestruturado e Revestido	58
4.2.3	Espectroscopia Raman.....	61
4.2.4	Caracterização Elétrica do Substrato Nanoestruturado e Revestido	66
4.2.5	Resposta dos Sensores à Umidade	67
4.2.6	Teste de Hidrofilidade.	75
5	CONCLUSÃO	79
5.1	Trabalhos futuros	81
6	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A – DADOS COMPLEMENTARES	91
A.1	Esta seção apresenta os dados suplementares da caracterização vibracional.	91
A.1.1	Espectroscopia Raman	91
A.2	Esta seção apresenta os dados suplementares da caracterização elétrica.	95
A.2.1	Curvas características corrente-tensão	95
A.3	Esta seção apresenta os dados suplementares do teste de umidade de solo.	96
A.3.1	Resposta a umidade	96
A.3.2	Dados do ajuste linear, no intervalo operacional e intervalo de resposta obtidos para todas as amostras.....	101

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da população mundial, as estimativas apontam que a demanda por alimentos irá aumentar de 35% para 56% até 2050, conseqüentemente, a produção na indústria alimentícia deverá ser cada vez maior. Somado a isso, a crise climática, faz com que o ciclo de água do planeta passe por um desequilíbrio, causando estiagens mais prolongadas e mudanças nos padrões da chuva, que causam enchentes devastadoras, comprometendo diretamente a saúde do solo e a produtividade agrícola. A alternância entre períodos secos e chuvosos degrada os nutrientes do solo, provoca erosão e reduz drasticamente a produtividade de culturas como soja e milho. Nesse contexto, o monitoramento contínuo da umidade do solo surge como uma solução tecnológica essencial para a agricultura de precisão, permitindo a gestão eficiente dos recursos hídricos e a mitigação dos impactos das mudanças climáticas sobre a produção de alimentos (Silva, Sartori, Wollmann, 2014; Oliveira, 2025; Assad, 2024).

Para o monitoramento do solo são utilizados diversos sensores, dentre os quais se destacam os resistivos e os capacitivos para a medição dos indicadores de qualidade, como a umidade e outros analitos que contribuem para a saúde do solo (Goswami et al., 2020, Costanzo et al., 2024). Além dos sensores convencionais, a literatura apresenta diversos sensores nanoestruturados, produzidos a fim de se obter maiores sensibilidades, seletividades e tempos de resposta, por exemplo, aproveitando os efeitos quânticos advindos das dimensões dos nanomateriais. Dentre esses materiais se destacam os baseados em carbono, como fulerenos, grafeno e nanotubos de carbono (NTCs) (Abdel-Karim; Reda; Abdel-Fattah, 2020; Ali et al., 2019).

Os NTCs apresentam propriedades elétricas excepcionais, como condutividade elétrica entre 10^2 e 10^6 S/m, o que possibilita a produção de nanocompósitos condutivos de matriz polimérica. Após um certo percentual em massa de NTCs, são formados canais de condução pelo material, permitindo o transporte eletrônico (Kanoun, 2021). As demais propriedades eletrônicas dos NTCs permitem a utilização desses materiais como sensores, pois a sua condutividade depende de diversos fatores, como temperatura, adsorção de moléculas e funcionalização, entre outros. Por exemplo, Quaresma et al. (2024) apresentaram um dispositivo de NTCs funcionalizados com ácido carboxílico (NTCs-COOH ou f-NTCs) em matriz de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) - ABS, utilizado como sensor piezorresistivo. Santos et al. (2025) desenvolveram um sensor livre de metais com NTCs funcionalizados com ácido carboxílico em matriz de poli (ácido láctico) - PLA para medição de temperatura.

A manufatura aditiva, comumente referida como impressão 3D, destaca-se como técnica versátil para a produção de dispositivos sensores com geometrias controladas e custo

reduzido. Entre os métodos disponíveis, a modelagem por deposição de material fundido (FDM, do inglês Fused Deposition Modeling) permite processar filamentos de polímeros nanoestruturados diretamente em peças tridimensionais. O poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) - ABS é um termoplástico com boa resistência mecânica, estabilidade dimensional e processabilidade por FDM. Quando nanoestruturado com NTCs, o polímero ABS forma um nanocompósito condutor em que os nanotubos estabelecem redes de condução elétrica acima do limiar de percolação, tornando o material adequado para a fabricação de dispositivos condutivos. Sensores nanoestruturados produzidos por impressão 3D com o nanocompósito ABS/NTC representam uma alternativa de baixo custo, sem geração de resíduos químicos de processo, ao uso de substratos convencionais (Quaresma et al., 2024; Santos et al., 2025; Yadav et al., 2021).

A partir dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) no Brasil, este trabalho baseia-se nos ODS 2, que busca alcançar as metas de “Erradicação da fome, alcançar a segurança alimentar, melhorar a nutrição e promover a agricultura sustentável” e a ODS 9, com metas para “Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação” (ONU, 2015). A utilização de polímeros naturais e biodegradáveis para a produção de filmes sensores alinha-se com essas abordagens sustentáveis aplicada à agricultura, além de apresentar resultados inovadores. Neste trabalho, propõe-se o uso da fécula de mandioca (*Manihot esculenta*) (FM), obtida da tapioca, para a produção de filmes nanoestruturados com NTCs funcionalizados com ácido carboxílico (f-NTCPM). A fécula de mandioca é composta principalmente por amilose e amilopectina, polímeros naturais, e tem produção global na ordem de 300 milhões de toneladas, com destaque para a Nigéria, a Tailândia e o Brasil (Sukkaew et al., 2022). A FM já é utilizada para a produção de filmes com o auxílio de plastificantes como o glicerol (Schmidt et al., 2019). O material é altamente higroscópico e, nanoestruturado com NTCs, deve apresentar sensibilidade à umidade do solo quando depositado sobre os eletrodos interdigitados ou impressos em 3D. Após a preparação do sensor, podem ser investigadas as respostas para outros indicadores de qualidade do solo, utilizando NTCs com diferentes funcionalizações e solventes para a produção dos filmes nanoestruturados.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Obter um sensor nanoestruturado para monitoramento da umidade do solo, composto por dispositivos produzidos por impressão 3D com o nanocompósito poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)/nanotubos de carbono (ABS/NTC) e por filmes de fécula de mandioca nanoestruturados com nanotubos de carbono funcionalizados com ácido carboxílico (FM/f-NTCPM) como camada sensora.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Modelar e imprimir substrato (ABS) por impressão 3D;
- Produzir o nanocompósito ABS/NTC;
- Fabricar sensores dispositivos nanoestruturados com o auxílio da modelagem por deposição de material fundido (FDM) para produção de nanocompósito ABS/NTC;
- Desenvolver soluções de fécula de mandioca com NTCs funcionalizados com ácido carboxílico (f-NTCPM)
- Depositar as soluções sobre o dispositivo impressos em 3D e nanoestruturado após impressão;
- Caracterizar a morfologia dos dispositivos por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Caracterizar eletricamente os dispositivos;
- Identificar as características vibracionais dos nanocompósitos por espectroscopia Raman;
- Mensurar indicadores de qualidade do solo, como umidade, por meio dos sensores desenvolvidos;
- Mensurar a hidrofiliabilidade dos materiais, através do ângulo de contato.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção apresenta uma revisão da literatura sobre os principais temas abordados neste trabalho: monitoramento do solo, sensores convencionais e nanoestruturados, nanotubos de carbono (NTCs) incluindo sua estrutura, classificação, propriedades, funcionalização e aplicação em sensores quimiorresistivos, a fécula de mandioca como matriz polimérica natural, além da fabricação aditiva de sensores impressos em 3D e produção de nanocompósitos.

2.1 Monitoramento do Solo

O solo é parte essencial para a manutenção da vida no planeta, desempenhando funções fundamentais como a formação e regulação da atmosfera, o fornecimento de nutrientes para o crescimento de plantas, a purificação da água, o sequestro de carbono e o suporte a uma enorme biodiversidade de microrganismos, fauna e flora (Nkongolo; Narendrula-Kotha, 2020). Diante disso, faz-se necessário o desenvolvimento de técnicas que avaliem os parâmetros determinantes para a saúde do solo. Indicadores como umidade, acidez e temperatura, quando monitorados de forma adequada ao tipo de cultura, garantem a produção de alimentos de qualidade e a preservação do solo (Cavalcante; Silva; Oliveira, 2023).

A partir da década de 1990, as discussões sobre qualidade do solo ganharam relevância, impulsionadas pelos investimentos na agricultura industrial e pelo crescimento populacional, aliados à acelerada degradação causada pelo uso de agroquímicos, mecanização intensiva do manejo e outras atividades humanas que levam à erosão, desertificação e redução da fertilidade. O reconhecimento dos impactos negativos sobre a produção agrícola consolidou a qualidade do solo como fator fundamental para o crescimento saudável das culturas (Cavalcante et al., 2019; Cotrim et al., 2022).

Para monitorar a qualidade do solo, utilizam-se estratégias baseadas em indicadores que avaliam propriedades físicas como textura, retenção de água e compactação, químicas como umidade, condutividade elétrica, matéria orgânica e nutrientes e biológicas como processos ecológicos e atividade enzimática de microrganismos. A seleção dos indicadores mais adequados deve considerar o tipo de análise, a região, o clima e as características hídricas e vegetais do local para que os resultados sejam confiáveis. O uso de sensores é outra estratégia de monitoramento, especialmente eficaz para a avaliação contínua de propriedades físico-químicas (Cavalcante; Silva; Oliveira, 2023; Cherubin; Carvalho; Rodrigues, 2024).

Entre os parâmetros de qualidade do solo, o Conteúdo Volumétrico de Água (CVA) é o indicador físico mais monitorado em campo, pois determina a disponibilidade de nutrientes para as raízes, a respiração de microrganismos do solo e a condutividade hidráulica do perfil.

O monitoramento contínuo de CVA permite a implementação de sistemas de irrigação de precisão, com redução de 30 a 50% no consumo de água sem perda de produtividade (Lekakis; Antonopoulos, 2015; Costanzo et al., 2024).

Os métodos convencionais para determinação da umidade do solo incluem a gravimetria, a Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR, do inglês Time Domain Reflectometry), a Reflectometria no Domínio da Frequência (FDR, do inglês Frequency Domain Reflectometry), a sonda de nêutrons e os sensores capacitivos. Embora cada método apresente vantagens específicas em termos de precisão ou velocidade de resposta, todos enfrentam limitações de custo, complexidade operacional ou necessidade de recalibração frequente (Robinson et al., 2008; Abdelmoneim et al., 2025; Cobos; Chambers, 2010; Soussi et al., 2024). Essas limitações motivam o desenvolvimento de sensores de baixo custo produzidos por manufatura aditiva e baseados em materiais nanoestruturados, capazes de monitorar a umidade do solo de forma contínua, remota e econômica.

2.2 Sensores de Umidade de Solo

Os sensores têm melhorado o desempenho de inúmeras áreas industriais, em razão de sua capacidade de identificar analitos com rapidez e precisão. Um sensor pode ser definido como qualquer dispositivo com capacidade de reconhecer e quantificar um estímulo do meio, como som, luz, gases, umidade, acidez ou calor e convertê-lo em um sinal mensurável. Para ser considerado um dispositivo de qualidade, um sensor deve apresentar sensibilidade, precisão, seletividade e estabilidade (Varshney et al., 2022; Schwamback et al., 2023).

Um dispositivo sensor é composto por três elementos essenciais: o elemento de resposta, que reconhece a presença do analito de forma qualitativa e quantitativa e gera um sinal reprodutível; o amplificador, que recebe e amplifica esse sinal até um nível adequado para processamento; e o detector, que converte a saída do amplificador em um parâmetro representativo da espécie ou da concentração do analito. Os sensores abrangem uma ampla variedade de aplicações e podem ser classificados de acordo com a propriedade que mensuram: química, elétrica, acústica, mecânica, térmica, entre outras (Zribi; Fortin, 2009; Varshney et al., 2022).

Schwamback et al. (2023) avaliaram o sensor capacitivo SKU:SEN0193 para monitoramento de umidade do solo. O dispositivo demonstrou eficiência para identificar solos úmidos tanto em laboratório quanto em campo, com baixo custo e baixo consumo energético. O sensor apresentou boa correlação entre o conteúdo de água do solo e a frequência de saída, além de mínima influência de variações de temperatura. Nos testes de infiltração, detectou com

precisão a chegada da frente de umedecimento e, nos experimentos de campo, identificou oscilações sazonais e diárias com resposta rápida a eventos de chuva. Embora apresente menor precisão em comparação a sensores comerciais de referência, o dispositivo é adequado para projetos de baixo orçamento e curto prazo.

As principais grandezas de mérito que definem o desempenho de um sensor são: sensibilidade (variação do sinal de saída por unidade de variação do analito), limite de detecção (LOD, concentração mínima detectável com confiança estatística), limite de quantificação (LOQ, concentração mínima mensurável com precisão adequada), faixa dinâmica linear (intervalo em que a resposta é proporcional ao estímulo), tempo de resposta e tempo de recuperação. As definições formais dessas grandezas são estabelecidas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e constituem a base para a comparação rigorosa entre dispositivos (Janata, 2009; Baranwal et al., 2022).

Sobre os princípios de transdução, os sensores capacitivos medem a variação da permissividade elétrica de um material dielétrico em função do teor de água, apresentando alta resolução e ampla faixa dinâmica (Yang et al., 2018; Li et al., 2022). Os sensores resistivos medem a variação da resistência elétrica da camada sensora com a absorção de água; seu princípio de leitura é mais simples e facilmente integrável a microcontroladores de baixo custo, o que os torna adequados para aplicações em campo (Yadav; Sahai; Sharma, 2021; Quaresma et al., 2024).

Os sensores têm sido continuamente aperfeiçoados por meio da nanoestruturação e da integração com a Internet das Coisas (IoT, do inglês Internet of Things), resultando em dispositivos com melhor desempenho, maior sensibilidade e maior capacidade de coleta de dados em tempo real.

2.3 Sensores Nanoestruturados

Sensores nanoestruturados apresentam propriedades promissoras em comparação aos sensores comuns, como resposta rápida, alta sensibilidade e alta seletividade. Os materiais baseados em carbono, como fulerenos, grafeno e NTCs, destacam-se entre os mais estudados para esse fim (Abdel-Karim; Reda; Abdel-Fattah, 2020; Sonkar; Narvdeswar; Gupta, 2021).

As nanoestruturas devem apresentar ao menos uma dimensão em escala submicrométrica e exibir efeitos quânticos. Uma classificação comum para nanomateriais baseia-se na dimensão espacial da nanoestrutura: zero-dimensional (0D), em que todas as dimensões se encontram na escala nanométrica, como as nanopartículas; unidimensional (1D), em que apenas uma das dimensões está acima da escala nanométrica, como os nanofios, nano

bastões e nanotubos; bidimensional (2D), em que duas dimensões estão acima de 100 nm, como os nanofilmes e nanocamadas; e tridimensional (3D), em que nenhuma dimensão se encontra na escala nanométrica, como óxidos metálicos e semicondutores inorgânicos (Verma, 2023; Abdel-Karim; Reda; Abdel-Fattah, 2020).

O desempenho superior dos sensores nanoestruturados frente aos convencionais decorre de três mecanismos principais: (a) a maior razão área superficial/volume dos nanomateriais, que amplifica a interação com o analito e aumenta a sensibilidade; (b) os efeitos quânticos de confinamento, que tornam as propriedades elétricas do material sensível às moléculas adsorvidas; e (c) o menor ruído de fundo intrínseco à escala nanométrica, que reduz o limite de detecção (Dey, 2018; Wawrzyniak, 2023; Llobet, 2013; Luo; Swager, 2023). Esses fatores, aliados à facilidade de miniaturização, tornam os nanomateriais especialmente atrativos para a construção de sensores de alta performance.

Sensores de umidade baseados em filmes de polímeros nanoestruturados têm demonstrado elevada sensibilidade em razão da capacidade higroscópica intrínseca dos biopolímeros. Farahani et al. (2014) revisaram os princípios, mecanismos e tecnologias de fabricação de sensores de umidade poliméricos, incluindo filmes de celulose, amido e outros biopolímeros, relacionando a estrutura da cadeia polimérica com a capacidade de absorção de água e a consequente variação da resistência elétrica.

Como exemplos de sensores nanoestruturados com aplicações próximas às deste trabalho, Quaresma et al. (2024) produziram um sensor piezorresistivo baseado em nanocompósito de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) com NTCs de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico (f-NTCPM), fabricado por impressão 3D. O dispositivo apresentou redução de resistência elétrica em diversas ordens de grandeza em relação ao ABS puro e resposta piezorresistiva anisotrópica em função da orientação de impressão, demonstrando o potencial do nanocompósito ABS/NTC para aplicações em sensores físicos. Zhao et al. (2023) desenvolveram sensores quimiorresistivos de NTCs de parede simples (NTCPS) e óxido de grafeno depositados por impressão sobre substratos de variadas curvaturas, com sensibilidade de até 1,5% e reprodutibilidade ao longo do tempo, mantendo a resposta sob variações de temperatura. Yu et al. (2024) produziram um sensor de umidade baseado em NTCs e um copolímero híbrido de acrilato/POSS (HAC), em que o compósito HAC/8% NTC apresentou sensibilidade de até 119,94 k Ω /%UR, tempo de resposta de aproximadamente 0,8 segundos e estabilidade termomecânica.

Ding et al. (2023) desenvolveram sensores de umidade flexíveis de alta performance a partir de um compósito impresso de nanotubos de carbono (CNTs) e polímeros hidrofílicos.

O material demonstrou elevada hidrofiliidade, boa adesão ao substrato de PET e alta durabilidade mecânica sob flexão repetida, características essenciais para aplicações em eletrônica vestível e monitoramento fisiológico humano. Os sensores apresentaram resposta de 171% à variação de umidade relativa, com tempo de resposta de 23 segundos e tempo de recuperação de 10 segundos, evidenciando sua capacidade de operação em tempo quase real. A natureza imprimível do compósito confere ao processo de fabricação escalabilidade e baixo custo, tornando-o promissor para integração em dispositivos flexíveis e conformáveis voltados ao monitoramento da respiração humana e detecção de movimentos corporais.

Jung, Han e Lee (2014) investigaram as características de sensoriamento de umidade de folhas (*sheets*) de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), apresentando desempenho expressivo. Os autores demonstraram que o tratamento ácido dos MWCNTs realizado com ácidos fortes como HNO_3 e H_2SO_4 introduz grupos funcionais hidrofílicos ($-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$) na superfície dos nanotubos, ampliando significativamente a afinidade do material pelas moléculas de água e, conseqüentemente, a sensibilidade do sensor. O mecanismo de transdução é do tipo quimiorresistivo: a adsorção de moléculas de água na rede de MWCNTs funcionalizados altera os caminhos condutores do material, produzindo uma variação mensurável na resistência elétrica. Os sensores exibiram uma variação relativa de resistência ($\Delta R/R_0$) de aproximadamente 7,6% ao longo da faixa de 10% a 90% de umidade relativa (UR), com comportamento aproximadamente linear, sensibilidade da ordem de 0,1%/UR na região linear, tempo de resposta inferior a 10 segundos e tempo de recuperação inferior a 20 segundos, indicando operação em tempo quase real e adequação para aplicações práticas de monitoramento ambiental.

Yu et al. (2006) desenvolveram filmes compósitos sensíveis à umidade a partir da montagem camada a camada (*Layer-by-Layer* - LbL) de nanotubos de carbono de paredes múltiplas oxidados (MWCNTs) e polietilenoimina (PEI), investigando o comportamento elétrico dos filmes em função da umidade relativa. A técnica LbL permitiu a deposição controlada e homogênea das bicamadas sobre substratos com eletrodos metálicos paralelos, sendo a qualidade dos filmes confirmada por espectrofotometria UV-Vis e a morfologia superficial e transversal caracterizada por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM). O mecanismo de sensoriamento é do tipo resistivo: as moléculas de água adsorvidas na rede de MWCNTs funcionalizados e PEI alteram a condutividade elétrica do filme compósito, resultando em aumento progressivo da resistência com o incremento da umidade. Neste sentido, os filmes apresentaram resposta linear à variação de umidade relativa na faixa de 5% a 85% UR, com detecção estendida até 97% UR, tempo de resposta de

aproximadamente 2 segundos e tempo de recuperação de aproximadamente 30 segundos, demonstrando operação rápida e reversível em condições ambiente, com potencial para aplicações em monitoramento ambiental e industrial.

2.4 Nanotubos de Carbono

O carbono (C) é um dos elementos químicos mais comuns do universo e se apresenta em diversas formas alotrópicas. Com número atômico 6 ($Z = 6$) e quatro elétrons na camada de valência (orbitais $2s^2$ e $2p^2$), o carbono forma hibridizações sp , sp^2 e sp^3 quando interage com átomos vizinhos, originando alótropos com estruturas e propriedades distintas. O diamante, por exemplo, é um dos materiais mais duros conhecidos e atua como isolante elétrico, ao passo que o grafite é macio e excelente condutor elétrico. Entre os alótropos nanométricos, destacam-se os fulerenos, com estrutura esferoide fechada; o grafeno, com estrutura planar bidimensional; e os nanotubos de carbono, com estrutura cilíndrica (Saito; Dresselhaus; Dresselhaus, 1998; Speranza, 2021).

Os NTCs foram relatados e caracterizados por Iijima (1991) por meio da técnica de descarga de arco elétrico, em uma câmara contendo dois eletrodos verticais, porção de ferro e atmosfera de metano e argônio.

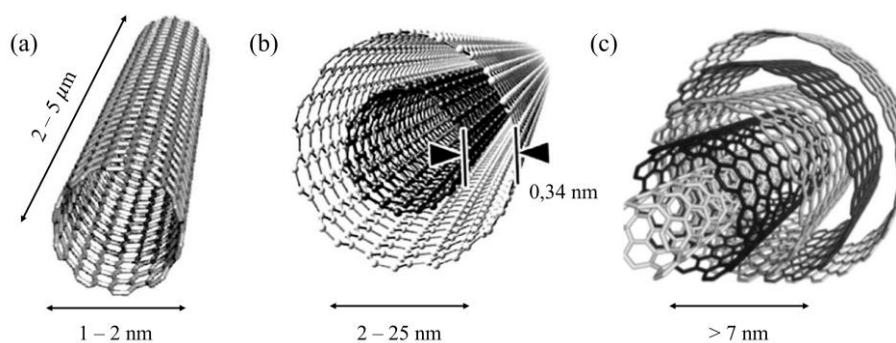
Os NTCs podem ser sintetizados por três métodos principais: a descarga de arco elétrico, a ablação a laser (laser ablation) e a deposição química de vapor (CVD, do inglês Chemical Vapor Deposition). A ablação a laser produz NTCPS de alta pureza, porém com baixo rendimento. A CVD é o método mais escalável industrialmente, pois permite o controle preciso do diâmetro, do comprimento e do tipo de NTC por meio dos parâmetros de processo como; temperatura, pressão e composição dos gases precursores (Kumar; Ando, 2010; Licht; Licht, 2025). Em qualquer método, os defeitos estruturais gerados durante a síntese como; vacâncias, pentágonos e heptágonos na rede hexagonal influenciam diretamente as propriedades mecânicas e elétricas dos NTCs produzidos (Sonkar; Narvdeshwar; Gupta, 2021).

Os NTCs possuem estrutura cilíndrica com cavidades internas ocas, podendo ser descritos, de maneira didática, como folhas de grafeno enroladas. As extremidades podem ser abertas (open cap) ou fechadas (closed cap) (Sonkar; Narvdeshwar; Gupta, 2021; Baig; Kammakakam; Falatha, 2021).

2.4.1 Classificações e propriedades dos NTCs

Os NTCs classificam-se, quanto ao número de camadas, em: paredes simples (NTCPS), com uma única parede; paredes duplas (NTCPD), com duas paredes; e paredes múltiplas (NTCPM), com várias paredes, apresentando distância entre os tubos de aproximadamente 0,34 nm, levemente superior à distância interplanar de 0,335 nm entre folhas de grafeno, em razão da curvatura dos tubos (Sonkar; Narvdeshwar; Gupta, 2021; Baig; Kammakakam; Falatha, 2021). A Figura 1 ilustra as estruturas dos NTCs segundo o número de camadas.

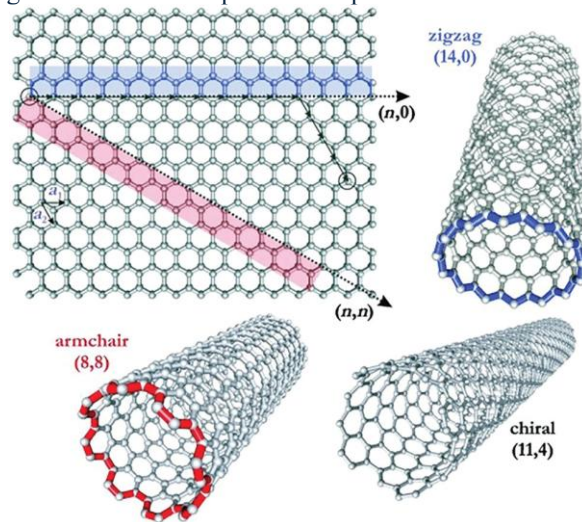
Figura 1 - Nanotubos de carbono de (a) paredes simples, (b) paredes duplas e (c) paredes múltiplas e suas dimensões usuais.



Fonte: Adaptado de Sonkar, Narvdeshwar e Gupta (2021) e Devi e Gill (2021).

Outra classificação dos NTCs é feita pela quiralidade, definida pelo índice de Hamada (n, m) , que indica a posição dos átomos de carbono da estrutura em função dos vetores de base, por meio do vetor quiral $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. Com base nesse índice, a quiralidade é classificada em: zig-zag, com índices $(n, 0)$ e ângulo quiral $\theta = 0^\circ$; armchair, com índices (n, n) e ângulo quiral $\theta = 30^\circ$; e quiral, com índices (n, m) em que $n \neq m$ e $0^\circ < \theta < 30^\circ$. Os NTCPM podem apresentar diâmetros internos de 1 a 3 nm e externos de 2 a 100 nm. A quiralidade determina o comportamento elétrico dos NTCs, que podem ser metálicos ou semicondutores (Saito; Dresselhaus; Dresselhaus, 1998; Baig; Kammakakam; Falatha, 2021). A Figura 2 apresenta os tipos de quiralidade.

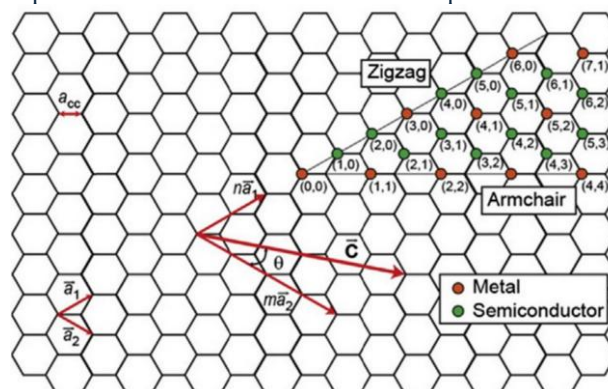
Figura 2 - Diferentes quiralidades para classificar os NTCs.



Fonte: Baig; Kammakakam; Falatha (2021).

O interesse nos NTCs em distintas áreas do conhecimento decorre de suas excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. O comportamento elétrico dos NTCPS é determinado pela quiralidade: são sempre metálicos quando do tipo armchair (n, n) e sempre semicondutores com band gap quase nulo quando do tipo zig-zag $(n, 0)$. Para os tubos semicondutores, o band gap depende do inverso do diâmetro, variando de aproximadamente 1,8 eV para diâmetros muito pequenos a 0,18 eV para diâmetros maiores. Os NTCs do tipo quiral podem ser metálicos ou semicondutores, dependendo da relação $2n + m = 3j$ ($j = 1, 2, 3, \dots$) entre os índices de Hamada. A Figura 3 esquematiza esse comportamento (Saito; Dresselhaus; Dresselhaus, 1998; Sonkar; Narvdeshwar; Gupta, 2021).

Figura 3 - Comportamento metálico e semicondutor a partir dos índices de Hamada.



Fonte: Adaptado de Chatzichristos; Hassan (2022).

Os NTCPM e NTCPD podem apresentar camadas com quiralidades distintas. Como as camadas semicondutoras não contribuem de forma significativa para o transporte eletrônico, em razão de seus diâmetros, os NTCPM e NTCPD apresentam, em geral, comportamento metálico. A condutividade elétrica dos NTCs situa-se entre 10^2 e 10^6 S/m, com densidade de corrente superior a 10^9 A/cm², superando a de materiais metálicos como o cobre. A sensibilidade

à deformação induz dopagem nas paredes dos NTCs quando dobrados, afetando diretamente suas propriedades elétricas (Sonkar; Narvdeshwar; Gupta, 2021; Baig; Kammakakam; Falatha, 2021).

As propriedades térmicas dos NTCs também são excepcionais. A estabilidade térmica pode alcançar 2800 °C no vácuo, embora a degradação ocorra em temperaturas menores na presença de oxigênio. A condutividade térmica dos NTCs pode atingir de 5000 a 6000 W m⁻¹ K⁻¹, valor superior ao do diamante (~2000 W m⁻¹ K⁻¹), considerado um dos melhores condutores térmicos (Sonkar; Narvdeshwar; Gupta, 2021; Saito; Dresselhaus; Dresselhaus, 1998).

Quanto às propriedades mecânicas, os NTCPS podem apresentar módulo de elasticidade (módulo de Young) de até 1,2 TPa, e a resistência à tração dos NTCPM situa-se entre 50 e 200 GPa. Os defeitos de estrutura formados durante os processos de síntese — como ablação a laser, arco voltaico e deposição química de vapor (CVD) — influenciam diretamente essas propriedades, podendo reduzi-las (Sonkar; Narvdeshwar; Gupta, 2021; Saito; Dresselhaus; Dresselhaus, 1998).

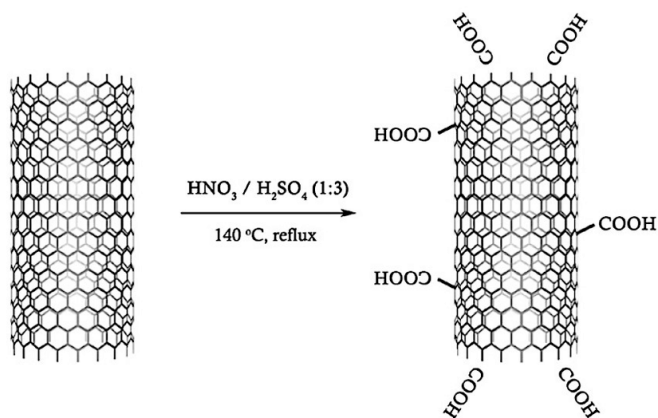
2.4.2 Funcionalização dos NTCs

A utilização de NTCs em materiais compósitos enfrenta como principal obstáculo a baixa solubilidade dos nanotubos nos solventes empregados na preparação desses materiais, bem como a fraca interação com as matrizes poliméricas, metálicas ou cerâmicas. A funcionalização dos NTCs resolve esse problema pela adição de grupos funcionais às paredes e pontas dos nanotubos, possibilitando a solubilização em diversos solventes, a formação de suspensões estáveis e a ligação a partículas metálicas ou cadeias poliméricas (Dubey et al., 2021; Alosime, 2023).

As principais rotas de funcionalização são a não-covalente e a covalente. A funcionalização não-covalente baseia-se em interações de Van Der Waals para modificar as paredes dos nanotubos: surfactantes podem ser adsorvidos para aumentar a solubilidade, partículas metálicas podem ser depositadas nas paredes e os nanotubos podem ser encapsulados por cadeias poliméricas. A funcionalização covalente promove ligação química direta entre átomos de carbono e grupos funcionais, por meio de oxidação em meios ácidos ou banhos ultrassônicos, com formação controlada de defeitos na superfície dos tubos. Como resultado, podem ser incorporados grupos hidroxila, carbonila e carboxila, entre outros, bem como cadeias poliméricas diretamente ligadas às paredes (Dubey et al., 2021; Alosime, 2023).

A Figura 4 apresenta o esquema de funcionalização de NTCs com ácido carboxílico por tratamento em refluxo ácido com solução de ácidos sulfúrico e nítrico a 140 °C (Ribeiro et al., 2017).

Figura 4 - Esquema do processo de funcionalização covalente de nanotubos de carbono em refluxo ácido em $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3) a 140 °C.



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

Por meio desse processo, grupos carboxílicos são adicionados às paredes e pontas dos NTCs, tornando-os solúveis em solventes polares, como água, acetona e dimetilformamida (Ribeiro et al., 2017; Dubey et al., 2021; Alosime, 2023).

2.5 Sensores Quimiorresistivos Baseados em Nanotubos de Carbono

Os sensores químicos são aplicados nas mais variadas áreas, como monitoramento da qualidade do ar, da água e do solo, detecção de vazamento de gases em indústrias, monitoramento biológico e aplicações de segurança. Os sensores quimiorresistivos baseiam-se na variação da resistência elétrica do material sensível em resposta à presença do analito de interesse (Carneiro et al., 2023).

Um sensor quimiorresistivo deve apresentar sensibilidade adequada, ampla faixa dinâmica, seletividade para o analito de interesse, imunidade a interferências na matriz, tamanho reduzido e bom custo-benefício. Sensores existentes ainda enfrentam desafios como estabilidade insuficiente a longo prazo e seletividade limitada frente a interferentes da amostra (Zribi; Fortin, 2009; Carneiro et al., 2023).

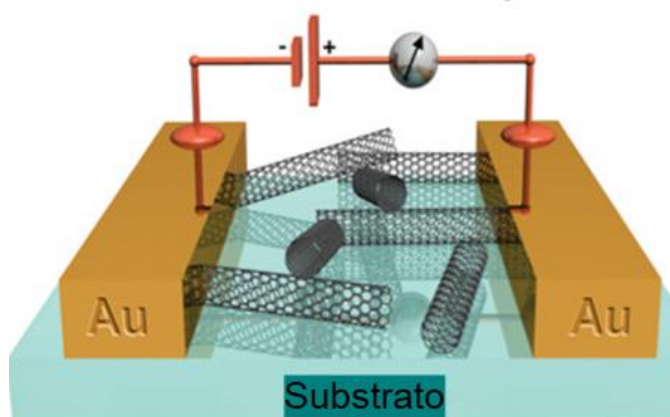
Os NTCs destacam-se como materiais para sensores quimiorresistivos, pois proporcionam alta capacidade de detecção devido os seus múltiplos mecanismos físico-químicos ligados à sua estrutura nanométrica e a sua área superficial específica da ordem de 100 a 400 m^2/g , dependendo do número de paredes e do diâmetro, pois, quanto maior a área superficial exposta ao analito, maior o número de sítios de interação simultânea com H_2O . Por exemplo, sensores quimiorresistivos de NTCPMs, apresentam comumente limite de detecção

entre 15% e 98% UR e tempo de resposta de aproximadamente 12 segundos. Os NTCs apresentam facilidade de miniaturização, baixo consumo de energia e resposta rápida, decorrentes de suas propriedades elétricas e dimensionais (Parvin et al., 2025; Du et al, 2026; Tang et al., 2017; Carneiro et al., 2023). O uso da Internet das Coisas (IoT) contribui para o desempenho dos dispositivos sensores ao possibilitar o monitoramento remoto em tempo real, com ampla aplicação no ambiente rural, como controle de pragas e acompanhamento do crescimento de culturas (Pereira et al., 2020; Silva; Espejo, 2024).

No caso específico da detecção de umidade, a variação da resistência elétrica em filmes de NTC resulta de três mecanismos concorrentes: a adsorção de moléculas de H₂O nas paredes dos nanotubos, que criam sítios adicionais de espalhamento de elétrons e elevam a resistência individual de cada tubo; inserção de moléculas de água nas junções entre nanotubos, aumentando a resistência de contato intertubular; e tumefação da matriz polimérica ao absorver umidade, que afasta os nanotubos entre si e interrompe caminhos de condução elétrica. O balanço entre esses mecanismos determina a sensibilidade e a direcionalidade da resposta do sensor quimiorresistivo baseado em filmes de NTC (Snow et al., 2005; Zhao et al., 2023; Yu et al., 2024).

A Figura 5 apresenta um arranjo típico de quimiorresistor baseado em NTCs, em que pares de eletrodos estão em contato com filmes finos de nanotubos. O filme pode ser constituído por NTCs dispersos em solventes adequados ou por NTCs em matrizes poliméricas. A leitura do analito ocorre a partir da variação da resistência elétrica dos nanotubos, seja em nível de tubo individual, seja por uma rede de NTCs.

Figura 5 – Arranjo de sensor químico baseado em NTCs.

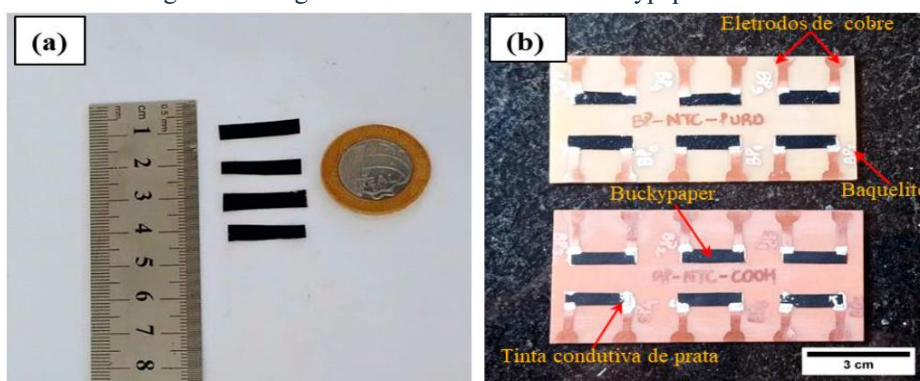


Fonte: Adaptado de Wang; Swager (2011).

Ferreira et al. (2022) desenvolveram uma língua eletrônica quimiorresistiva mostrada na figura 6, utilizando buckypaper nanoestruturado com NTCPM-COOH para controle de qualidade de bebidas etílicas. O sensor baseou-se na variação de resistência elétrica relativa em

função da adulteração por variações de água e álcool ou adição de substâncias nocivas, o qual demonstrou comportamento seletivo, reversível e reprodutível, com capacidade de identificar adulterações de 1,0% a 10% de água e álcool nos vinhos estudados.

Figura 6 – Língua eletrônica baseada em buckypaper e NTCs.



Fonte: Ferreira et al. (2022).

Kumar et al. (2021) desenvolveram um sensor de NTCPM modificados com óxido de zinco (ZnO) para detecção em tempo real de potássio (K^+) no solo. O dispositivo demonstrou sensibilidade de $\sim 3 \text{ M}\Omega/\text{mM}$ e coeficiente de correlação $R^2 = 0,957$ na faixa de 5 a 25 mM de K^+ , com potencial de integração em sistemas IoT para monitoramento contínuo.

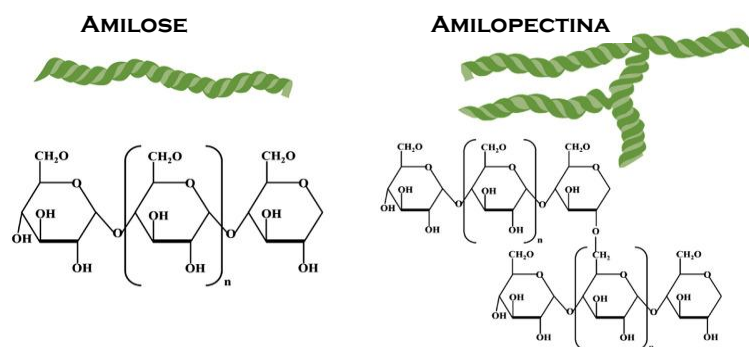
2.6 Fécula de Mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta*) é considerada um dos alimentos mais importantes para a alimentação humana, sendo excelente fonte de energia em países com déficit calórico. Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), a mandioca ocupa o quarto lugar entre as culturas alimentares nos países em desenvolvimento, atrás do arroz, do milho e do trigo. Originária do Brasil e da América Central, é cultivada há mais de 6 mil anos, principalmente por povos tradicionais. Sua ampla adaptabilidade, inclusive em solos pobres e sob períodos de seca, torna a mandioca uma das culturas mais versáteis do mundo (Uthpala; Wanniarachchi; Nikagolla, 2023; Verma et al., 2022).

A fécula de mandioca obtida da tapioca é composta principalmente por amido, com concentrações reduzidas de lipídios, proteínas e fibras em comparação a outras fontes amiláceas (Hsieh et al., 2019). O amido é o principal carboidrato vegetal e representa cerca de 80% do peso seco da mandioca. É formado por dois polímeros de D-glicose com estruturas e pesos moleculares distintos: a amilose, com peso molecular de 1,03 a $4,89 \times 10^5$ u, e a amilopectina, com peso molecular de 7,08 a $9,88 \times 10^7$ u (Alcázar-Alay; Meireles, 2015; Vicentini et al., 2023).

As estruturas da amilose e da amilopectina são visivelmente distintas: a amilose é uma molécula linear e levemente ramificada, composta por longas cadeias, enquanto a amilopectina é altamente ramificada, formada por muitas cadeias curtas interligadas (Uthpala; Wanniarachchi; Nikagolla, 2023; Vicentini et al., 2023). A Figura 8 mostra as estruturas químicas de ambas as moléculas.

Figura 7 – Estruturas químicas da amilose e da amilopectina.



Fonte: Adaptado de Vicentini et al. (2023).

Pelas suas propriedades físicas, ligações químicas e características viscoelásticas, o amido pode substituir polímeros convencionais, sendo uma alternativa sustentável por se degradar em subprodutos inofensivos ao meio ambiente, como a glicose (Vicentini et al., 2023; Verma et al., 2022). Schmidt et al. (2019) estudaram o efeito do grau de acetilação, da concentração de plastificante e da umidade relativa sobre as propriedades de filmes de fécula de mandioca, demonstrando a viabilidade de produzir filmes com espessura e propriedades mecânicas controladas pela concentração de glicerol. Vicentini et al. (2023) revisaram a utilização de sensores e biossensores eletroquímicos baseados em amido, destacando a compatibilidade do material com a imobilização de espécies eletroativas e NTCs.

A sensibilidade dos filmes de amido à umidade relativa é decorrente do caráter higroscópico intrínseco das cadeias de amilose e amilopectina. Os grupos hidroxila (-OH) abundantes nessas cadeias formam ligações de hidrogênio com moléculas de água do ambiente, promovendo a tumefação dos grânulos de amido e a variação da resistividade elétrica do filme (Jobling, 2004, Rashid et al., 2023). Filmes de amido de mandioca podem absorver de 15 a 25% do seu peso em umidade a 75% de umidade relativa (Schmidt et al., 2019), variação suficiente para produzir resposta elétrica significativa em sensores quimiorresistivos.

2.7 Sensores produzidos por filmes de FM

A compatibilidade entre a matriz de fécula de mandioca e os f-NTCPM deve-se à interação entre os grupos carboxílicos (-COOH) dos nanotubos funcionalizados e os grupos hidroxila (-OH) do amido, com formação de ligações de hidrogênio. Essa interação favorece a

dispersão dos nanotubos na matriz amilácea durante o preparo do filme, aumentando a área de interface ativa e reduzindo a tendência de aglomeração (Vicentini et al., 2023). Resultados de trabalhos com compósitos de poli (álcool vinílico) (PVA) e NTCs mostram que a funcionalização covalente melhora a dispersão e as propriedades mecânicas e elétricas dos filmes, o que é igualmente esperado para matrizes amiláceas (Wang et al., 2020).

A resposta elétrica dos filmes de amido à umidade ocorre principalmente por meio de dois mecanismos: a condução protônica descrita pelo mecanismo de Grotthuss, no qual moléculas de água adsorvidas formam cadeias de hidrogênio que facilitam o transporte de prótons e a variação da constante dielétrica do material à medida que ele absorve ou perde vapor d'água (Duque et al., 2025). Essas propriedades permitem que filmes de fécula de mandioca atuem como elementos sensores em dispositivos resistivos e capacitivos para monitoramento de umidade.

Estudos recentes têm investigado a modificação de filmes de amido de mandioca para aprimorar seu desempenho como sensores. Duque et al. (2025) desenvolveram compósitos de fécula de mandioca com hidróxidos duplos lamelares (HDL), demonstrando que a incorporação desse material inorgânico modifica as propriedades elétricas dos filmes incluindo impedância e perda dielétrica com impacto direto na sensibilidade à umidade. Os resultados indicaram que a ordenação das vias de condução no compósito pode ser controlada pela quantidade de HDL incorporada, abrindo perspectivas para a sintonização da resposta do sensor.

A adição de nanocelulose a filmes de amido de mandioca também demonstrou influência nas propriedades de barreira ao vapor d'água e na estrutura da rede polimérica. Embora esses trabalhos sejam originalmente voltados para embalagens inteligentes, as propriedades, como variação da permeabilidade ao vapor d'água e absorção controlada de umidade, são diretamente aplicáveis ao projeto de sensores. Filmes com menor permeabilidade respondem mais seletivamente a faixas específicas de umidade, o que é desejável em sensores de alta precisão (Rosa et al., 2023).

Xie et al. (2024), em revisão abrangente sobre materiais poliméricos naturais para sensores eletrônicos flexíveis, destacam o amido de mandioca como substrato de escolha para sensores resistivos e capacitivos de umidade, em razão de sua capacidade de formar filmes homogêneos, da facilidade de funcionalização e da biocompatibilidade. Os autores também ressaltam que géis e hidrogéis à base de amido apresentam condutividade elétrica ajustável, com valores reportados de até 0,22 S/m em compósitos com álcool polivinílico (PVA), adequados para sensores flexíveis e vestíveis.

No contexto da permeabilidade ao vapor d'água, estudos como o de Montes et al. (2025) avaliaram filmes de amido de mandioca reforçados com fibras vegetais e verificaram que as isotermas de sorção respondem de forma mensurável a variações de umidade relativa entre 11% e 97%, com histerese controlada. Estes resultados são relevantes para a calibração de sensores baseados nesses filmes, pois permitem relacionar a absorção de vapor com sinais elétricos reprodutíveis.

Em comparação com outros biopolímeros empregados em sensores de umidade como a celulose, a quitosana e gelatina, a fécula de mandioca apresenta vantagens de custo reduzido, ampla disponibilidade, biocompatibilidade e facilidade de preparo de filmes por casting a partir de solução aquosa. Farahani et al. (2014) revisaram sensores poliméricos de umidade e demonstraram que biopolímeros amiláceos apresentam sensibilidade intrínseca compatível com aplicações em sensores de baixo custo, especialmente quando associados a materiais nanoestruturados, como é o caso dos NTCs.

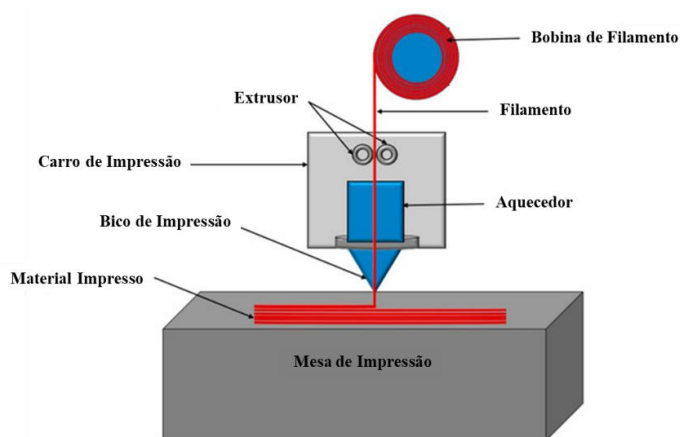
A fécula de mandioca tem se destacado como uma matriz polimérica de interesse para aplicações sensíveis à umidade em razão de sua elevada hidrofiliidade e de sua capacidade de formação de filmes. Revisões recentes apontam que amidos de origem radicular e tuberosa, como os de mandioca e batata, tendem a apresentar maior inchamento, maior captação de água e maior sensibilidade à umidade do que amidos de cereais, como o milho, comportamento associado à sua organização estrutural e à razão amilose/amilopectina (Rashwan et al., 2024; Vieira et al., 2026). Em termos de solubilidade em água, dados experimentais mostram que o amido de tapioca apresenta, a 70 °C, solubilidade superior à observada para amidos de cereais e superior à do amido de batata em determinadas condições experimentais, com valores reportados de 16,5% para tapioca e 11,2% para batata (Moo-Huchin et al., 2017). De modo consistente, bioplásticos produzidos com amido hidrolisado de mandioca apresentaram absorção de água entre 87,83% e 131,29%, enquanto formulações equivalentes à base de batata e milho exibiram menores intervalos de absorção, reforçando o caráter mais hidrofílico da mandioca (Singan; Chiang, 2017). Além disso, a literatura mostra que a fécula de mandioca é adequada para a obtenção de filmes contínuos, embora, como ocorre com outros filmes de amido, esses materiais apresentem elevada sensibilidade à água e necessitem, em muitos casos, de estratégias de modificação para melhoria de estabilidade e barreira (González et al., 2024; Vieira et al., 2026). No contexto de sensores, materiais amiláceos vêm sendo investigados como componentes de dispositivos biodegradáveis e flexíveis, indicando que a combinação entre hidrofiliidade, processabilidade e resposta à umidade torna o amido uma plataforma promissora para essa aplicação (Wawrzynek, 2021; Xie, 2024). Assim, a fécula de mandioca pode ser

considerada um material promissor para sensores de umidade, embora sua superioridade em relação a outras fontes botânicas de amido dependa de validação experimental específica em dispositivos funcionais.

2.8 Nanocompósitos produzidos por Manufatura Aditiva

A fabricação aditiva, comumente denominada impressão 3D, compreende um conjunto de processos em que peças tridimensionais são construídas pela deposição sucessiva de material, camada por camada, a partir de um modelo digital. Entre as técnicas disponíveis, a modelagem por deposição de material fundido (FDM, do inglês Fused Deposition Modeling) é a mais amplamente utilizada, por combinar simplicidade de operação, custo reduzido e compatibilidade com uma ampla variedade de polímeros termoplásticos. No processo FDM, indicado pela figura 8, um filamento polimérico é fundido e extrudado por um bico aquecido, depositado sobre uma plataforma de construção de acordo com a trajetória definida pelo software de fatiamento, e a geometria final é obtida pela sobreposição sucessiva das camadas (Yadav; Sahai; Sharma, 2021; Santos et al., 2025).

Figura 8 - Esquema básico da extrusão e deposição de filamentos termoplásticos por FDM.



Fonte: Adaptado de Karimi; Rahmatabadi; Baghani (2024).

O poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) é um dos termoplásticos mais utilizados no processo FDM, por apresentar boa resistência mecânica, estabilidade dimensional, facilidade de processamento e temperatura de transição vítrea compatível com as condições do processo. A estrutura copolimérica do ABS, composta pelos monômeros acrilonitrila, butadieno e estireno, confere ao material propriedades equilibradas de rigidez, tenacidade e resistência química (Yadav; Sahai; Sharma, 2021). O módulo de elasticidade do ABS processado por FDM situa-se tipicamente entre 1,0 e 2,5 GPa, com resistência à tração entre 20 e 40 MPa, dependendo dos parâmetros de impressão como padrão de preenchimento, ângulo de impressão e temperatura de extrusão (Yadav; Sahai; Sharma, 2021).

Os parâmetros de impressão influenciam diretamente as propriedades das peças de ABS obtidas por FDM. A temperatura de extrusão, situada entre 220 e 260 °C para o ABS, determina a viscosidade do fundido e, conseqüentemente, a adesão entre camadas e a porosidade resultante. Temperaturas mais altas favorecem a difusão interlaminar, mas podem provocar empenamento em peças com grandes áreas de base. O padrão de preenchimento retilíneo, cruzado ou concêntrico define a anisotropia mecânica da peça e a textura da superfície. A velocidade de impressão e a altura de camada afetam a rugosidade superficial e a porosidade, parâmetros que condicionam a aderência e a uniformidade de camadas funcionais posteriormente depositadas sobre o substrato impresso (Yadav; Sahai; Sharma, 2021).

A nanoestruturação de substratos poliméricos impressos em 3D pode ser realizada por diferentes estratégias, classificadas essencialmente em abordagens volumétricas e superficiais. Na abordagem volumétrica, os nanomateriais são incorporados à matriz polimérica durante a preparação do filamento, resultando em um nanocompósito condutor processável diretamente por FDM. Na abordagem superficial, o substrato é impresso com o polímero puro e, em seguida, tem sua superfície modificada pela deposição de nanomateriais a partir de soluções, seja por aspersão, seja por imersão (Quaresma et al. (2024); Kamyshny e Magdassi, (2019, 2025)).

A incorporação de NTCs à matriz polimérica durante a extrusão do filamento resulta em nanocompósitos condutores cujo comportamento elétrico é governado pelo fenômeno de percolação: acima de um teor crítico de nanomaterial, situado tipicamente entre 1 e 5% em massa para o sistema ABS/NTCPM (Bauhofer; Kovacs, 2009; Spitalsky et al., 2010; Zhang et al., 2024; Yim et al., 2025), os nanotubos formam uma rede contínua de condução ao longo de todo o volume da matriz, reduzindo a resistividade em várias ordens de grandeza em relação ao polímero puro. Mazzanti et al. (2019) caracterizaram filamentos de ABS com nanomateriais de carbono e demonstraram que a integridade estrutural dos nanomateriais após o processamento termomecânico pode ser verificada por espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), parâmetros essenciais para correlacionar as propriedades do filamento com as do dispositivo final.

A nanoestruturação superficial por aspersão consiste em depositar suspensões de nanomateriais sobre a superfície do substrato impresso por pulverização ou pincelamento, seguido da evaporação do solvente. Quaresma et al. (2024) utilizaram essa estratégia para depositar suspensões de f-NTCPM sobre substratos de ABS impressos em 3D, obtendo sensores piezorresistivos cuja resposta anisotrópica é determinada pela orientação das linhas de impressão. Kamyshny e Magdassi, (2019, 2025) revisaram diferentes estratégias de deposição

superficial de nanomateriais condutores, incluindo a aspersão de tintas e suspensões sobre substratos poliméricos, para fabricação de sensores e dispositivos eletrônicos flexíveis.

A nanoestruturação por imersão consiste em submergir o substrato polimérico impresso em solução ou suspensão de nanomateriais, frequentemente com auxílio de agitação ultrassônica, de modo que os nanomateriais se depositem e se fixem à superfície do polímero. Santos et al. (2025) empregaram essa abordagem para recobrir substratos de PLA impressos em 3D com tinta nanocompósita de PLA/NTC, obtendo sensores térmicos sem metais com desempenho compatível com dispositivos fabricados por rotas convencionais.

A fabricação de sensores por impressão 3D com materiais nanocompósitos condutores tem se consolidado como abordagem promissora na literatura recente. Kamyshny e Magdassi (2019) revisaram materiais condutores para eletrônica flexível 2D e 3D, destacando a versatilidade dos nanocompósitos de carbono para aplicações em sensores e dispositivos eletrônicos impressos. Browne et al. (2019) fabricaram sensores nanoestruturados impressos em 3D com nanocompósito ABS/grafite e demonstraram sua viabilidade para aplicações eletroquímicas após ativação superficial por polimento. Ambrosi et al. (2014) revisaram dispositivos eletroquímicos produzidos por impressão 3D com materiais baseados em carbono, apontando o processamento FDM como rota eficiente para fabricação de sensores analíticos de baixo custo, customizáveis e integráveis a sistemas portáteis.

Ao dispensar o uso de reagentes químicos corrosivos e ao permitir a personalização da geometria a partir de simples edições no modelo CAD (do inglês *Computer Aided Design*), sem custo adicional de ferramental, a impressão 3D viabiliza a fabricação de substratos com formas e dimensões adaptadas à aplicação desejada (Quaresma et al., 2024; Santos et al., 2025; Yadav; Sahai; Sharma, 2021). As abordagens superficiais de nanoestruturação, por aspersão ou por imersão, apresentam ainda a vantagem de demandar menor quantidade de nanomaterial em relação à abordagem volumétrica, pois a formação de uma rede condutiva na superfície do substrato exige concentrações significativamente menores do que as necessárias para atingir o limiar de percolação ao longo de todo o volume da matriz. A imersão possibilita, adicionalmente, o reuso das soluções de nanomateriais entre ciclos de processamento, reduzindo o custo de insumos e facilitando a escalabilidade industrial.

2.9 Mecanismo de funcionamento do sensor

A resposta elétrica de redes de NTCs à umidade está diretamente associada às interações entre as moléculas de água e a estrutura eletrônica dos tubos, bem como às modificações nas junções entre tubos adjacentes. Em redes de NTCs depositadas sobre substratos, a adsorção de moléculas de água nas superfícies e nos espaços intersticiais dos tubos promove transferência de carga, em que os NTCs atuam como doadores de elétrons para as moléculas de água adsorvidas, reduzindo a concentração de portadores de carga e deslocando o nível de Fermi do material (KIM et al., 2021). Paralelamente, as moléculas de água que se acomodam nas junções entre tubos aumentam a barreira de tunelamento eletrônico nesses contatos, elevando substancialmente a resistência elétrica da rede percolativa (ZHANG; ZOU; ZHANG, 2015). Esses dois mecanismos; redução da mobilidade dos portadores de carga nos tubos individuais e aumento da resistência de junção entre tubos atuam de forma conjunta e determinam a variação crescente de resistência elétrica observada em sensores resistivos de NTCs quando submetidos a ambientes de maior umidade relativa, conforme demonstrado experimentalmente por Olenych et al. (2024) em redes de MWCNT sobre silício poroso.

Quando os NTCs são dispersos em uma matriz polimérica higroscópica, um outro mecanismo passa a contribuir para o aumento da resistência com a umidade: a tumefação (*swelling*) da matriz. Ao absorver água, polímeros hidrofílicos expandem seu volume, afastando fisicamente os NTCs entre si e rompendo ou enfraquecendo as rotas de percolação condutiva na rede. Esse fenômeno foi reportado por Santos e Viana (2024) em compósitos de MWCNT/PVA (álcool polivinílico), nos quais a expansão volumétrica do PVA em resposta à umidade aumentou a resistência relativa do sensor em até 509% para 99% de umidade relativa (UR). De modo análogo, Li et al. (2022) demonstraram, em sensores flexíveis baseados em compósitos de tecido, nanotubos e nanoespirais de carbono, que a absorção de água pelo substrato fibroso expande a estrutura do compósito e amplia as distâncias entre os NTCs, resultando em elevada sensibilidade resistiva. O mesmo princípio foi observado por Oya et al. (2025) em papel composto de NTCs e celulose, onde o intumescimento das fibras celulósicas que pode atingir 35% em volume desorganiza a rede condutiva dos NTCs e eleva a resistência elétrica de forma monotônica com o teor de umidade. Portanto, em materiais compósitos de NTCs com matrizes higroscópicas como a fécula de mandioca, o aumento da resistência elétrica com a umidade resulta da superposição da interação eletrônica água e NTC com o efeito mecânico de separação dos tubos promovido pela tumefação da matriz.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção apresenta a produção e caracterizações dos sensores nanoestruturados. Eles foram desenvolvidos com a deposição de um filme de fécula de mandioca e f-NTCPM, sobre o ABS nanoestruturado. Foram realizadas três caracterizações: morfológica, elétrica e espectroscopia vibracional.

3.1 Produção das soluções de f-NTCs

Foram usados NTCs de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico (f-NTC) com pureza de 95%, obtido na empresa NanoView, para a produção de soluções baseadas em água. Nesse contexto, a literatura aponta o uso de concentrações de 1 mg/ml de água e de dimetilformamida (DMF) como um surfactante, para garantir a dispersão dos NTCs e a estabilidade de soluções aquosas. Desta forma, neste trabalho foram produzidas soluções de 1 mg/ml de f-NTC em água deionizada (AD) de um sistema de osmose reversa e em proporções de 1:1, 3:1, 7:1 de AD e N,N-dimetilformamida com 99.8% de pureza. Para dispersão uniforme dos NTCs nos solventes, a solução foi mantida em banho ultrassônico durante 30 minutos em uma lavadora ultrassônica pequena modelo Q3.0/40A Ecosonics Ultronique do LabNano 3D – UFPA

3.2 Definição de Solução de f-NTCs

Para definir qual proporção apresentava melhor interação entre o substrato e f-NTC, foram impressas amostras em formato de grades de 12 mm, sendo o tamanho ideal para o stub do MEV, então, foram submersos nas soluções com as diferentes proporções. Foram realizados os quantitativos de 1 e 5 banhos ultrassônicos, para cada solução havia uma amostra que recebia 1 banho e uma que recebia 5 banhos. Cada um teve duração de 5 minutos, após isso, a amostra era seca por 10 minutos em estufa a 75° C, em seguida esfriada a temperatura ambiente. Após isso, foi medida a resistência elétrica com um picoamperímetro da marca Keithley, modelo 2450 usando o método de duas pontas, para avaliar a percolação do material. Após estarem prontas, as amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV para avaliar a impregnação dos f-NTC no material, sendo usado um microscópio MEV-FEG da empresa TESCAN Brasil, modelo MIRA 3, o qual pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG). A partir dessas caracterizações, definiu-se que a proporção 7:1 de H₂O/DMF seria a ideal, sendo nomeada de 7:1H₂O/DMF/f-NTC.

3.3 Produção da solução de fécula de mandioca (FM) e FM/f-NTC

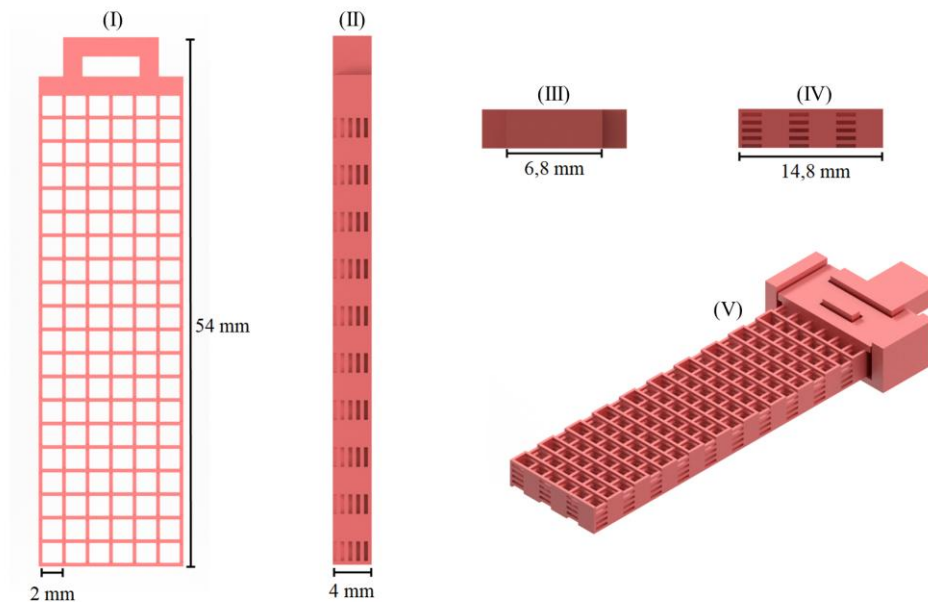
A solução de fécula de mandioca (FM) foi produzida com 30 mg/ml em uma proporção de 2:1 de tapioca/glicerol em água. A tapioca e o glicerol, foram solubilizados em água e aquecidos a 75° C em um agitador magnético com aquecimento, modelo 78HW-1-110V, para a agitação da solução utilizou-se um agitador mecânico de alto torque microprocessado da marca QUIMIS, modelo Q250MT do LabNano 3D – UFPA, com 500 rotações por minutos (RPM) durante 20 minutos, atingindo o ponto de gel.

Foram produzidas outras três soluções com a mesma proporção de FM, adicionando três percentuais em massa de 1%, 2% e 3% (nomeadas como n-ABS, n-ABS/FM, n-ABS/n1-FM, n-ABS/n2-FM, n-ABS/n3-FM, respectivamente) de f-NTC. Para isso, foram adicionados respectivamente 3,1 ml, 6,1 ml e 9,3 ml da solução de NTC solubilizado, a proporção desta solução foi de 1 mg de NTC para 1 ml de água deionizada. Para igualar os volumes, foram adicionados nas duas primeiras 6,2 ml e 3,2 ml de água, respectivamente. Após a adição dos percentuais, cada solução foi aquecida no agitador magnético a 75° C e agitada no agitador mecânico por mais 20 minutos, até a redução de 50% da água e atingindo o ponto de gel. Após a redução, ficou em banho ultrassônico durante 30 minutos, para total dispersão no f-NTC na FM.

3.4 Impressão do substrato n-ABS

Utilizando um software de modelagem 3D Autodesk Inventor do foi modelado o substrato, em formato de grade para aumentar a área superficial e uma capa de manuseio e a qual irá receber os fios elétricos, essa capa é posicionada na ponta. O modelo do substrato é mostrado na figura 9 em quatro vistas e com suas principais dimensões e em perspectiva, montado com a capa de manuseio. Em seguida, no fatiador Creality Print foi definida a temperatura da mesa em 80 °C e do bico em 230 °C e altura da camada em 0,1 mm. O material utilizado foi o polímero ABS, da marca GTMax 3D, e a impressão foi feita em uma impressora Creality Ender 3 V3 SE do LabNano 3D – UFPA. Com isso, foram impressos 15 substratos.

Figura 9 – Modelo de substrato em vista (I) frontal, (II) lateral, (III) superior, (IV) inferior, e (V) em perspectiva e suas principais dimensões, montado com a capa de manuseio 3D, modelado em formato de grade.

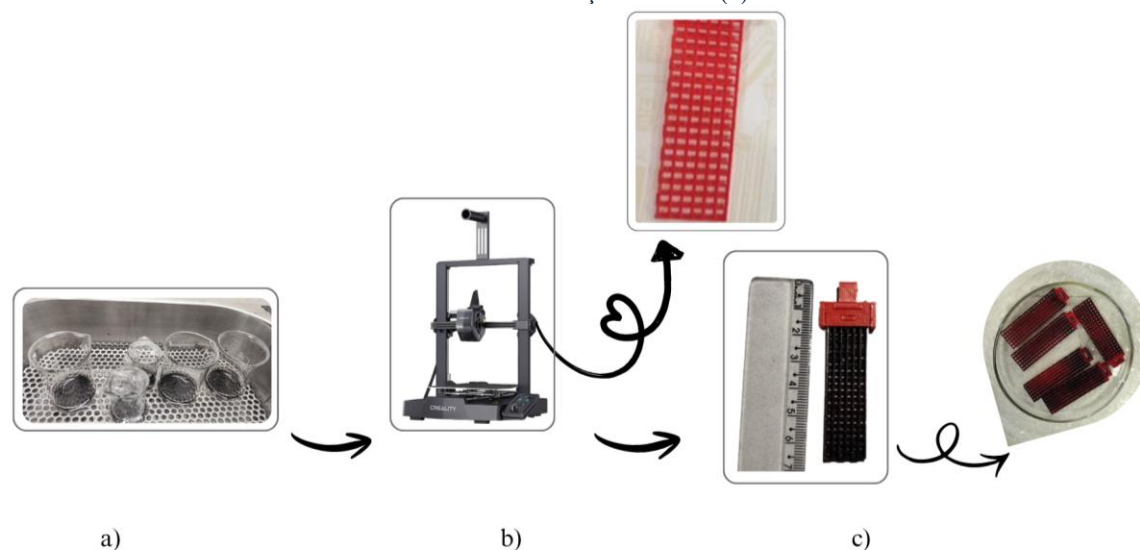


Fonte: Própria

3.5 Nanoestruturação do Substrato

Após a impressão dos substratos e definida a proporção da solução 7:1H₂O/DMF/f-NTC, foi realizado o processo de nanoestruturação dos substratos. As 15 amostras de ABS foram imersas na solução em banho ultrassônico durante 5 minutos, para impregnação dos NTC's no polímero, através da reação entre o ABS e o DMF. Pois, além de ser solvente do f-NTC, o DMF também é solvente do ABS, o qual causa uma refusão na superfície do polímero. Após cada banho foi realizada a secagem por 10 minutos a 75 °C, ao ser retirado da estufa, deixava atingir a temperatura ambiente durante 5 minutos e em seguida, eram feitas as medições de resistência elétrica, para acompanhar a percolação do material, assim, foram necessárias 5 camadas. Em seguida, foi aplicada a tinta prata por toda a lateral do substrato nanoestruturado, para melhorar o contato elétrico. A figura 10 ilustra o processo de produção da solução de NTCs, impressão do substrato e nanoestruturação do ABS.

Figura 10 - Fluxograma do processo de produção da solução de NTCs (a), impressão do substrato (b) e nanoestruturação do ABS (c).

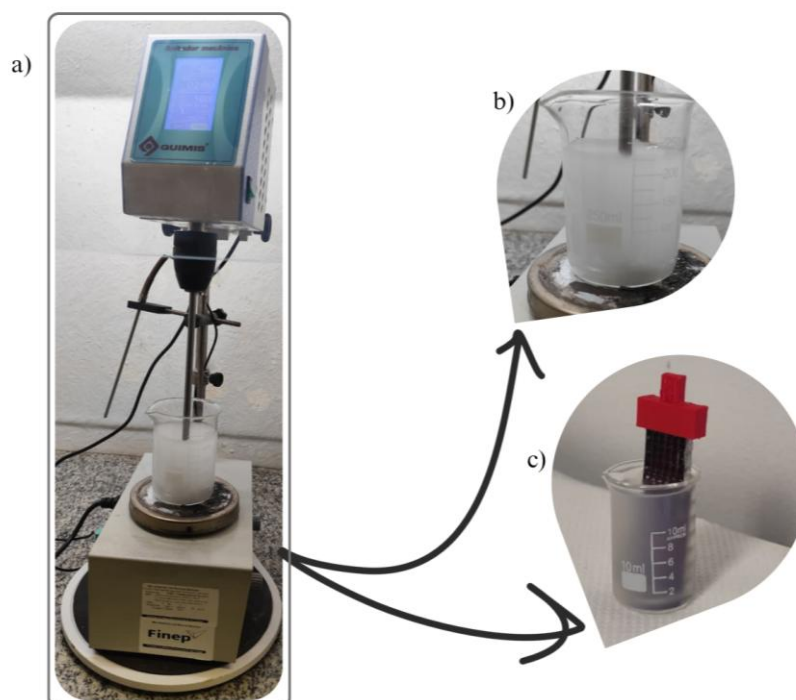


Fonte: Própria.

3.6 Revestimento do Substrato

Após impregnação do f-NTC no ABS e aplicação da tinta prata, os dispositivos foram imersos nas soluções FM e FM/f-NTC para revestimento. Cada dispositivo foi imergido na solução apenas uma vez durante 2 minutos em banho ultrassônico. Após isso, os dispositivos eram secados na estufa a 75 °C, durante 30 minutos e, em seguida, eram esfriados em temperatura ambiente por 5 minutos, após o esfriamento foram realizadas as medidas de resistência elétrica em cada dispositivo. Para cada solução foram imersos três dispositivos, sendo as soluções de FM e FM/f-NTC em 1%, 2% e 3% em massa de f-NTC. Em todos os dispositivos foram realizadas as caracterizações morfológica, elétrica, vibracional e teste de hidrofiliidade. Para a análise morfológica, usou-se um microscópio MEV-FEG da empresa TESCAN Brasil, modelo MIRA 4, o qual pertence ao Laboratório Multiusuário de Microscopia e Litografia Eletrônica LMMiLiE-PPFG-UFGA, para caracterização elétrica, um picoamperímetro da marca Keithley, modelo 2450, usando o método de duas pontas, pertencente ao LabNano 3D – UFGA, para a análise vibracional foi utilizado um espectrômetro Raman de alta resolução da marca Horiba Scientific, modelo LabRAM HR Evolution do LEVAP - UFGA, para os banhos ultrassônicos, uma lavadora ultrassônica pequena modelo Q3.0/40A Ecosonics Ultronique e para a secagem, usou-se uma estufa da marca QUIMIS, modelo Q317M do LabNano 3D – UFGA. A figura 11, apresenta o fluxograma de produção solução FM e revestimento do dispositivo.

Figura 11 – (a) Produção da solução FM, (b) FM em gel e (c) imersão do dispositivo para revestimento do ABS nanoestruturado.



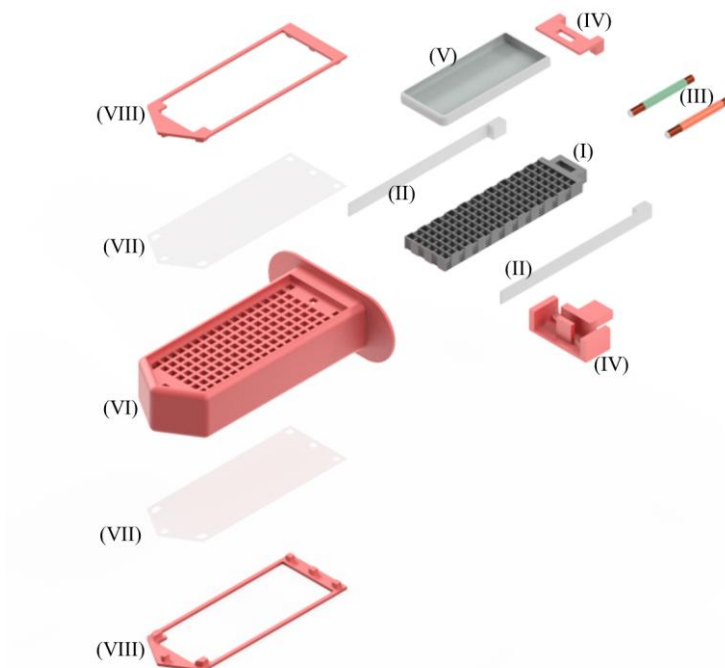
Fonte: Própria.

3.7 Etapas finais de produção do dispositivo

Como etapa final, foi modelada e produzida por impressão 3D, utilizando o software Autodesk Inventor uma câmara de proteção para o sensor. Em seguida, o modelo foi importado no fatiador Creality Print para definir a temperatura da mesa em 80 °C, do bico em 230 °C e a altura da camada de impressão em 0,1 mm no LabNano 3D – UFPA. O material utilizado foi o polímero ABS, da marca GTMax 3D, e a impressão foi feita em uma impressora Creality Ender 3 V3 SE do LabNano 3D – UFPA.

Para ilustrar a montagem final do dispositivo, a Figura 12 mostra a vista explodida do dispositivo completo, apresentando todas as suas partes. No substrato nanoestrutura (I) foi aplicada uma camada de tinta prata (II), em seguida foi aplicado filme para revestimento (III), após isso, foram fixados os fios elétricos (IV) para então, anexar a capa de manuseio (V) do dispositivo.

Figura 12 - Vista explodida do dispositivo completo, apresentando todas as suas partes: substrato nanoestrutura (I), camada de tinta prata (II), filme para revestimento (III), fios elétricos (IV), capa de manuseio (V), câmara de proteção (VI), papel filtro qualitativo (VII) e trava do papel filtro (VIII).

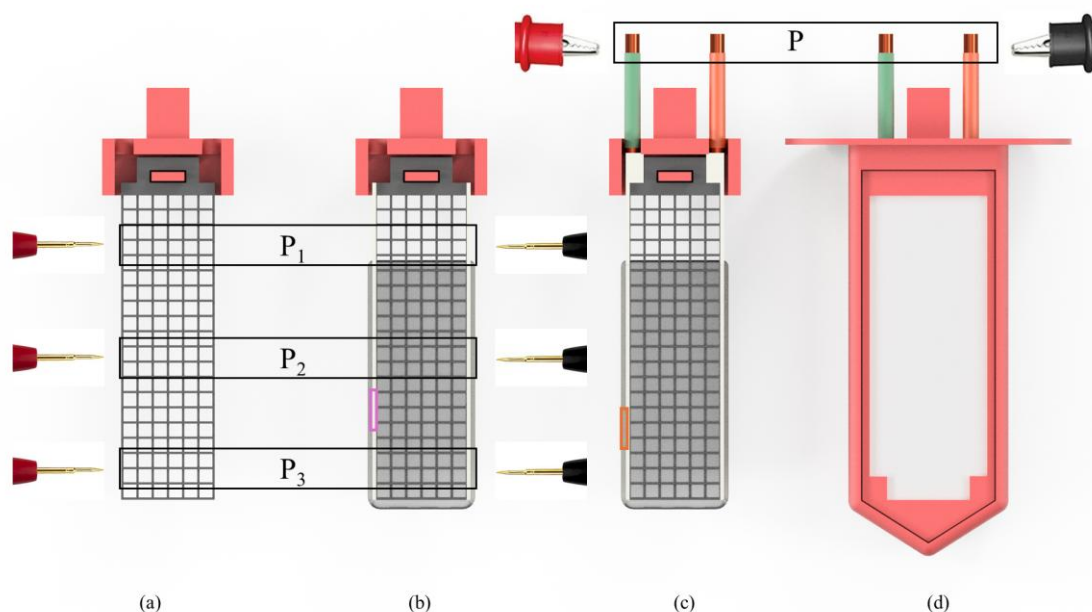


Fonte: Própria.

A câmara (VI) foi usada como proteção do dispositivo, para evitar contato direto com o solo e danos ao filme nanoestruturado. Para que a umidade possa chegar ao dispositivo, em dois lados da câmara há uma tela em formato de grade, a qual é fechada com papel filtro qualitativo (VII) com gramatura de 80 g/m^2 , com porosidade abaixo de $4 \mu\text{m}$, da marca Unifil. O filtro impede que partículas de solo passem para a área do dispositivo, permitindo a passagem apenas da umidade e/ou da água. Para fixação do papel filtro, foi impressa uma trava (VIII).

Durante todo o processo de produção dos dispositivos, foram realizadas medições elétricas para obter a resistência em função das etapas e definir a influência delas na resistência elétrica das amostras. Cada amostra foi medida em três pontos indicados por P1, P2 e P3, até o revestimento, mostrados na figura 13 (a) e (b). Após fixar os fios e inserir a grade na câmara, as medidas passaram a ser realizadas nas pontas dos fios, indicados por P na figura 13 (c) e (d).

Figura 13 - Pontos de medições elétricas em três pontos indicados por P1, P2 e P3 e medições nos fios indicados por P.



Fonte: Própria.

Foram realizados nove grupos de medições no total, sendo cinco camadas de impregnação de NTCs na superfície do ABS, seguida por uma camada lateral de tinta prata, representada pelo retângulo rosa na figura 13 (b) e uma camada de revestimento de FM ou FM/f-NTC demonstrado pelo retângulo laranja na figura 13 (c), após secagem houve a fixação dos fios figura 13 (c) e então a montagem na capa figura 13 (d).

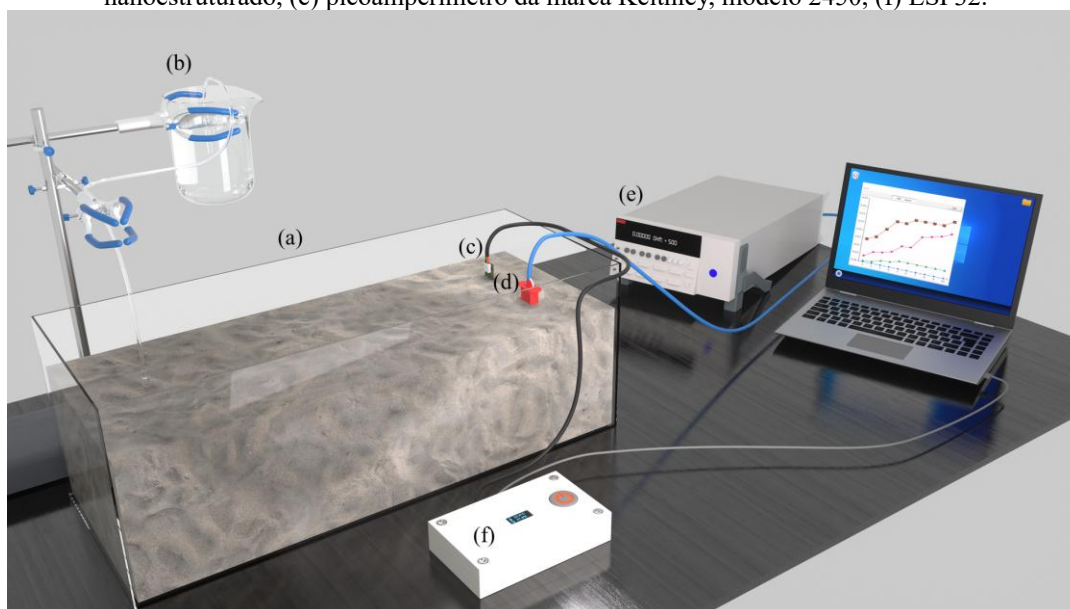
3.8 Preparo do Solo e Teste de Umidade

Com os dispositivos prontos, foram feitos os testes de umidade de solo em ambiente controlado. Para o teste, utilizou-se areia, que foi lavada, seca em estufa a 100 °C, no LabNano 3D – UFPA e em seguida foi peneirada em um agitador de peneiras eletromagnético da Petrodidática, para padronizar os grânulos que seriam usados e assim, obter melhor difusão da água, até o dispositivo. Os grânulos utilizados foram os da peneira de 150 mesh, entre 250 e 106 μm .

A figura 14 ilustra o aparato montado para realização do teste de umidade em solo controlado e obtenção das respostas a umidades dos sensores. Para contenção da areia e da água foi usada uma caixa de acrílico com dimensões de 30 cm de comprimento, 10 cm de largura e 10 cm de altura (a). Foi montado um sistema de gotejamento controlado (b), ajustado para 50 ml a cada 100 segundos. A umidificação do solo controlado acontece de forma gradual radialmente a partir do ponto de contato da gota com a areia.

Para calibrar o dispositivo nanoestruturado, foi utilizado um sensor convencional de umidade do solo capacitivo V2.0, HW-390 (c). O dispositivo nanoestruturado (d) ficou conectado ao picoamperímetro da marca Keithley, modelo 2450 (e), pertencente ao LABNano3D – UFPA, usando o método de duas pontas, enquanto o sensor convencional, foi conectado a uma ESP32 (f), ambos enviaram os dados simultaneamente para a interface de controle e aquisição de dados. A primeira parte da caracterização elétrica se deu durante a produção dos dispositivos, nas quais foram realizadas as medidas de resistência elétrica, após cada banho e após aplicação dos filmes.

Figura 14 - Aparato para realização do teste de umidade: (a) Caixa de acrílico, (b) sistema de gotejamento controlado, (c) sensor convencional de umidade do solo capacitivo V2.0, HW-390, (d) dispositivo nanoestruturado, (e) picoamperímetro da marca Keithley, modelo 2450, (f) ESP32.



Fonte: Própria.

As medidas elétricas das curvas características $I \times V$ (corrente x tensão) foram realizadas após a secagem dos filmes em estufa a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essas medições foram realizadas aplicando até $3,3\text{ V}$ que é a tensão máxima deste dispositivo, prevendo a aplicação do dispositivo em tecnologia IoT, utilizando microcontroladores ESP32. Neste sentido, a medição de $I \times V$ foi realizada de $-3,3$ a $3,3\text{ V}$ e de $3,3$ a $-3,3\text{ V}$, com passos de tensão de 100 mV .

3.9 Calibração dos sensores

Sinais de sensores nanoestruturados normalmente apresentam ruídos, neste sentido, utilizou-se o método de Savitzky-Golay (Savitzky; Golay, 1964), com janela de 100 pontos e polinômio de ordem 2. Esse método ajusta polinômios locais por mínimos quadrados em janelas deslizantes ao longo do sinal, preservando amplitude e largura da série de dados com

maior fidelidade do que filtros de média móvel simples. A escolha da janela de 100 pontos foi verificada pela comparação entre o sinal suavizado com janelas variadas de pontos.

Para respostas dos sensores em função da umidade serão realizados ajustes com a função linear por partes de três segmentos (PWL3) implementada no software Origin, a qual utiliza o algoritmo de Levenberg-Marquardt para otimização por mínimos quadrados não-lineares (Marquardt, 1963). Esse algoritmo garante a convergência mesmo em ajustes de funções com descontinuidades na derivada, como a PWL3. Considerando a umidade relativa (U) e a resposta (R) como x e y , respectivamente, as equações do modelo do ajuste são

$$R(U) = \begin{cases} m_1 U + n_1 & , se U < U_1 \\ m_2 (U - U_1) + n_2 & , se U_1 < U < U_2 , \\ m_3 (U - U_2) + n_3 & , se U > U_2 \end{cases} \quad (1)$$

onde $n_2 = n_1 + m_1 U_1$ e $n_3 = n_2 + m_2 (U_2 - U_1)$. Os parâmetros n_1 , m_1 , m_2 , m_3 , U_1 e U_2 são estimados pelo ajuste. A continuidade da função nos pontos de quebra é garantida pelas definições de n_2 e n_3 . As inclinações m_1 , m_2 e m_3 representam a sensibilidade do sensor em cada segmento de umidade.

Para determinar a sensibilidade de cada amostra, a sensibilidade média ponderada (\bar{s}) por segmento foi calculada utilizando

$$\bar{s} = \frac{m_1 \Delta U_1 + m_2 \Delta U_2 + m_3 \Delta U_3}{\Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3}, \quad (2)$$

onde $\Delta U_1 = U_1 - U_i$, $\Delta U_2 = U_2 - U_1$ e $\Delta U_3 = U_f - U_2$ são as amplitudes de cada segmento e U_i e U_f são os limites do intervalo operacional. A incerteza foi obtida por propagação de erros, utilizando a equação

$$\sigma_{\bar{s}} = \frac{1}{\Delta U} \sqrt{(\Delta U_1 \sigma_{m_1})^2 + (\Delta U_2 \sigma_{m_2})^2 + (\Delta U_3 \sigma_{m_3})^2}, \quad (3)$$

onde $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = U_f - U_i$ e σ_{m_1} , σ_{m_2} e σ_{m_3} são os erros dos coeficientes angulares de cada segmento, fornecidos pelo ajuste.

3.10 Teste de Hidrofilidade

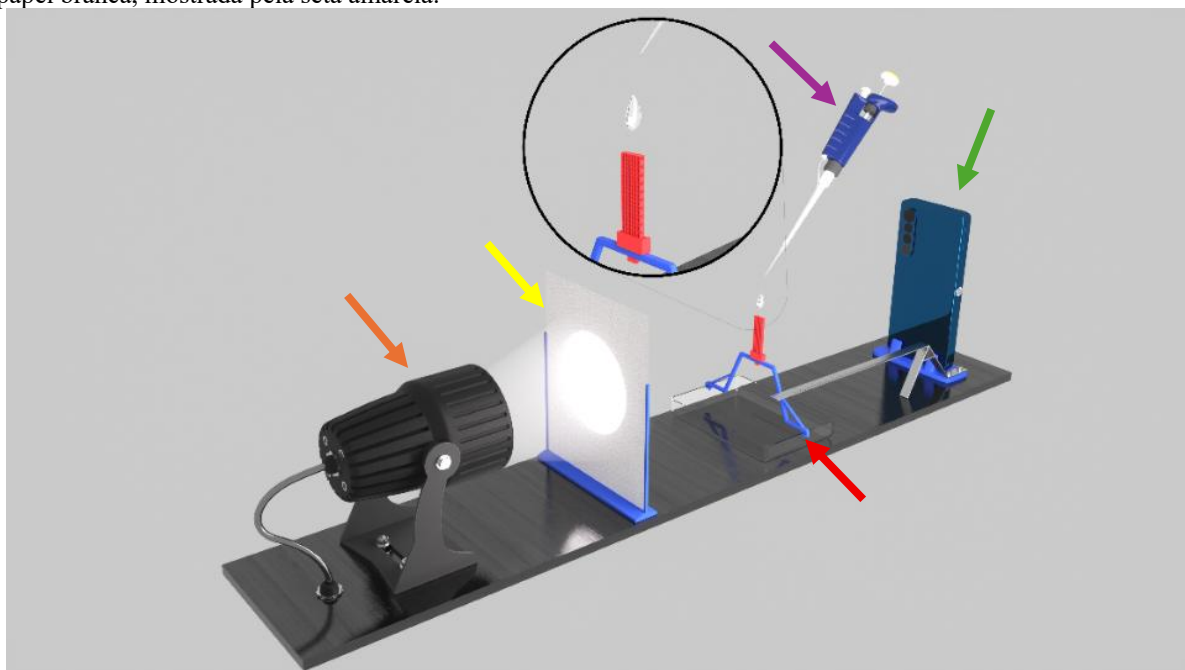
A Figura 15 ilustra o aparato montado com base em Chalise et al. (2023), utilizado para realização do teste de hidrofilidade da superfície dos dispositivos n-ABS, n-ABS/FM, n-ABS/n1-FM, n-ABS/n2-FM, n-ABS/n3-FM. O teste foi realizado por meio da técnica da gota sésil, utilizando o método de medição do ângulo de contato estático. Para a deposição das gotas, utilizou-se uma micropipeta de precisão monocanal de volume variável entre 0,5-10 μL ,

da marca LABMATE Soft, indicada pela seta roxa, calibrada para dispensar um volume constante de 3 μL de água deionizada, indicada pelo círculo preto. O volume foi padronizado para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

A captura das imagens foi realizada lateralmente com o auxílio de uma câmera digital com resolução de 200 megapixels, de um dispositivo móvel Android, modelo Note 13 Pro, da marca Redmi, apontada pela seta verde, posicionada em um suporte fixo, indicado pela seta vermelha, a uma distância de 10 cm do dispositivo, mostrado dentro do círculo preto, garantindo o alinhamento horizontal com a base da gota. Para otimizar o contraste entre a fase líquida e o meio circundante, foi utilizada uma fonte de iluminação de fundo (luz de fundo difusa), apontada pela seta laranja e para espalhamento da luz, usou-se uma folha de papel branca, mostrada pela seta amarela.

As imagens obtidas foram processadas no software ImageJ, utilizando o plugin específico Contact Angle. O ângulo de contato θ foi determinado pelo ajuste da linha de base na interface sólido-líquido e do perfil da gota na interface líquido-ar. Para cada amostra, foram realizados três ajustes em cada gota, utilizando o plugin, sendo o valor final expresso pela média aritmética e desvio padrão (Stalder et al. 2010).

Figura 15 – Aparato para captura do ângulo de contato, para o para realização do teste de hidrofiliidade dos dispositivos. Micropipeta de precisão indicada pela seta roxa, gota de água deionizada indicada pelo círculo preto, câmera digital apontada pela seta verde, suporte fixo indicado pela seta vermelha, dispositivo mostrado dentro do círculo preto, fonte de iluminação apontada pela seta laranja e para espalhamento da luz, usou-se uma folha de papel branca, mostrada pela seta amarela.



Fonte: Própria.

A compreensão dos resultados pode ser fundamentada nos modelos clássicos de molhamento em superfícies rugosas.

O modelo proposto por Wenzel (1936) descreve o comportamento de molhamento em superfícies rugosas homogêneas, sendo expresso por:

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_Y, \quad (4)$$

onde r representa o fator de rugosidade ($r > 1$), θ_Y é o ângulo intrínseco da superfície lisa (modelo de Young) e θ_W é o ângulo de contato aparente.

De acordo com esse modelo, quando a superfície apresenta caráter intrinsecamente hidrofílico ($\theta < 90^\circ$), o aumento da rugosidade intensifica a molhabilidade, reduzindo ainda mais o ângulo de contato.

O modelo desenvolvido por Cassie e Baxter (1944) descreve o molhamento em superfícies quimicamente heterogêneas, sendo dado por:

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2, \quad (5)$$

onde f_1 e f_2 representam as frações superficiais das diferentes fases presentes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados nesta seção, desde a produção dos elementos sensores de n-ABS, n-ABS/FM, n-ABS/n1-FM, n-ABS/n2-FM, n-ABS/n3-FM até às suas caracterizações.

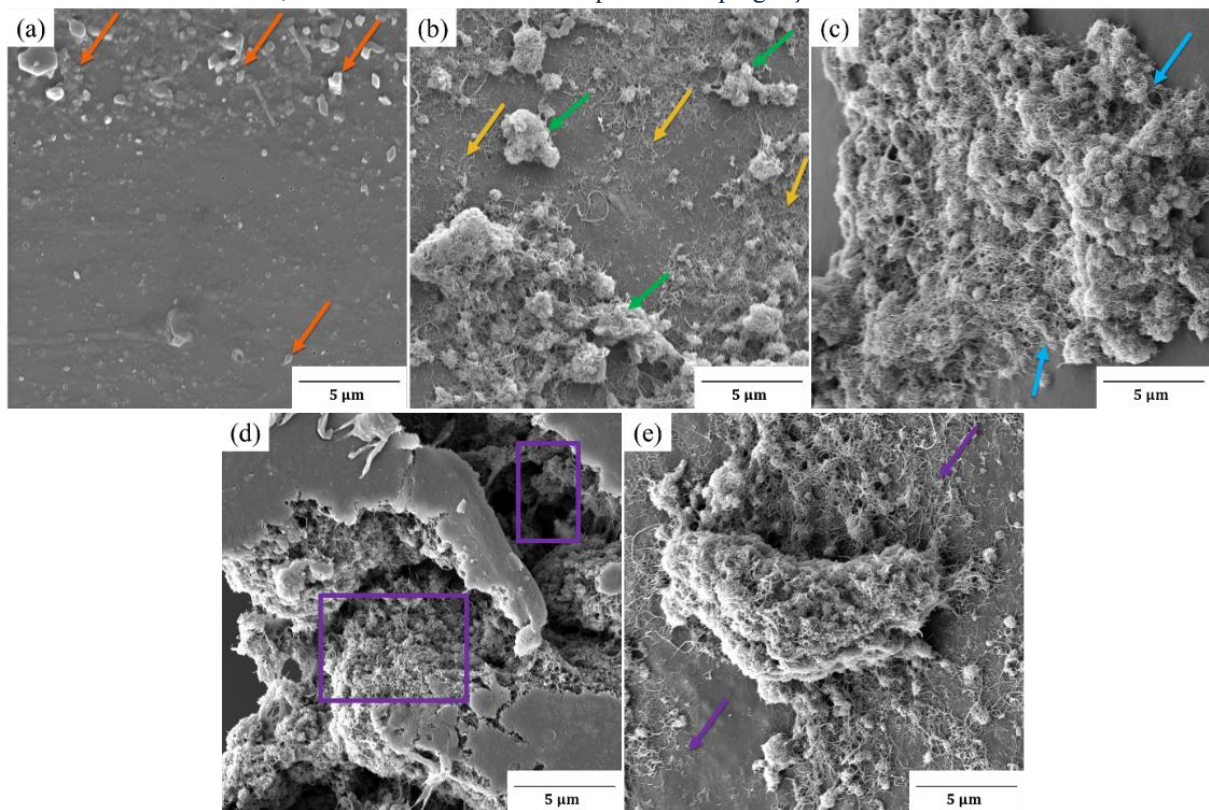
4.1 Definição de Solução de f-NTCs

Esta subseção apresenta os resultados das caracterizações elétricas e morfológicas, para definir qual a melhor proporção de água e DMF para a solução com f-NTCs, usada para impregnação na superfície do ABS.

4.1.1 Caracterização Morfológica dos filmes de f-NTC no ABS

A Figura 16 apresenta a morfologia das amostras que foram submetidas a um banho ultrassônico, com ampliação de 13,8 kx.

Figura 16 – Microscopias superficiais das amostras de ABS (a), de AD/NTC (b) e com proporções de 1:1 (c), 1:3 (d) e 7:1 (e) submetidas a 1 banho ultrassônico, com ampliação de 13,8 kx. As setas laranjas mostram as deformações no ABS, as setas amarelas mostram nanotubos dispersos, as setas verdes mostram a formação de aglomerados, as setas azuis indicam NTCs impregnados na superfície do polímero, as áreas selecionadas em roxo indicam a refusão do ABS, as setas roxas mostram a dispersão e impregnação dos NTCs através da refusão.



Fonte: Própria.

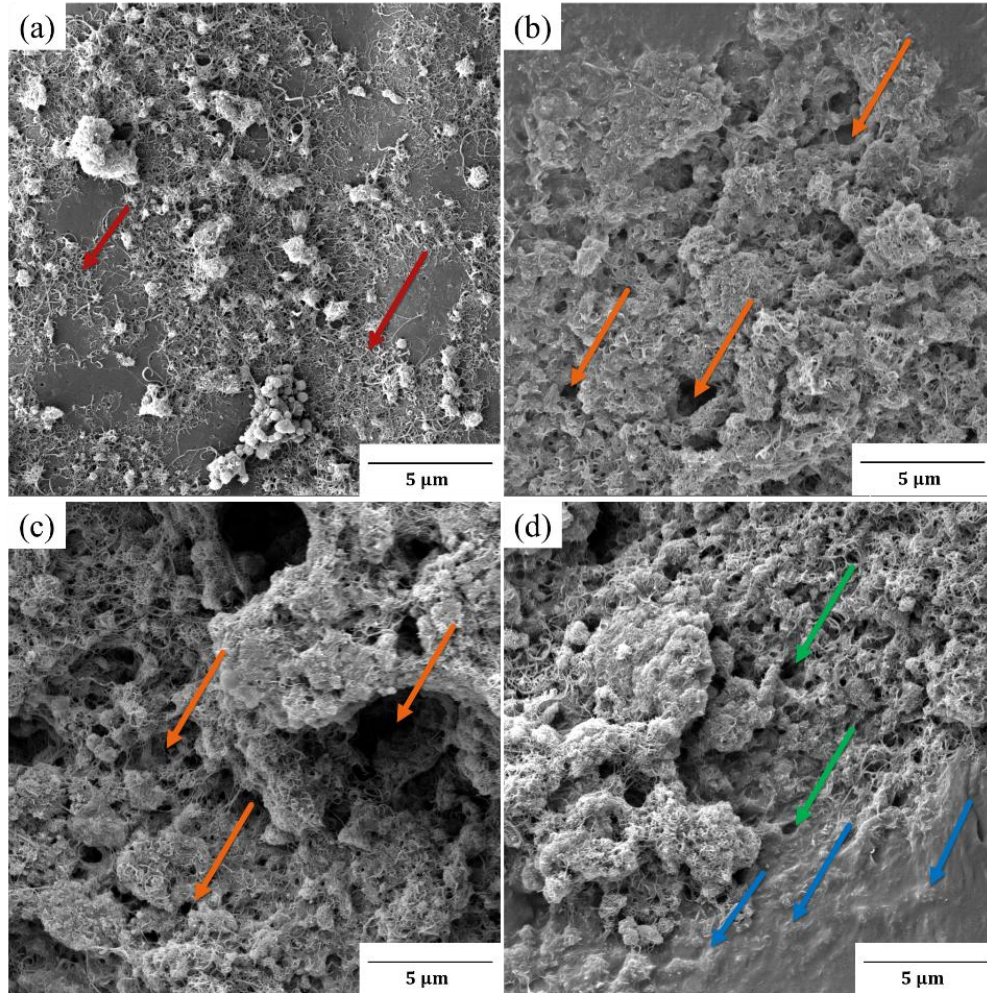
A Figura 16 (a), mostra o ABS impresso, sendo possível observar a superfície sem a presença de NTCs, tendo apenas deformações no ABS, devido a impressão, mostrados pelas

setas laranja. A Figura 16 (b), mostra NTCs por toda a superfície do polímero, as setas amarelas mostram nanotubos dispersos, enquanto, as setas verdes mostram a formação de aglomerados. Como a água não é solvente do ABS, não ocorreu refusão nele, não houve então, impregnação do NTCs na sua superfície, estando apenas depositados sobre o polímero, podendo ser removido com facilidade durante as caracterizações, e sem essa aderência, não foi possível formar um material nanocompósito.

A proporção de 1:1 e de 3:1 de AD/DMF apresentam NTCs impregnados na superfície do polímero, como mostra as setas azuis na figura 16 (c), porém em maior quantidade abaixo dela, devido a refusão do ABS, causada pela maior proporção de DMF na solução, indicados pelas áreas selecionadas, na figura 16 (d). Esse excesso de refusão, faz com que os NTCs se posicionem abaixo da superfície, dificultando a formação de canais de condução, ocasionando resistências elétricas elevadas. A Figura 16 (e) mostra que os NTCs foram impregnados, devido a refusão do ABS e estão dispersos por toda a superfície como mostra as setas roxas, formando canais condutivos, o que contribui para a passagem de corrente elétrica.

A figura 17 mostra a morfologia das superfícies das amostras, com ampliação de 13,8 kx, após 5 banhos ultrassônicos nas soluções de NTCs.

Figura 17 – Microscopias superficiais das amostras de AD/NTC (a) e com proporções de 1:1 (b), 1:3 (c) e 7:1 (d) submetidas a 5 banhos ultrassônicos, com ampliação de 13,8 kx. As setas vermelhas mostram a superfície com NTCs dispersos e não impregnados no ABS, indicados pelas setas laranja tem-se superfícies com excessos de poros, as setas verdes indicam a formação de poros com diferente proporção de DMF e água, as setas azuis apresentam NTCs na superfície do substrato.



Fonte: Própria

A figura 17 (a), mostra a superfície com NTCs dispersos e não impregnados no ABS, como mostrados pelas setas vermelhas, pois não houve refusão para que a impregnação pudesse ocorrer. Sem a presença do solvente do ABS, os NTCs eram retirados pelo banho ultrassônico sucessivo. Entretanto, como em 1 banho ultrassônico, não houve impregnação, fazendo com que os NTCs fossem removidos com maior facilidade durante as caracterizações, e sem essa aderência, não foi possível formar um material nanocompósito. A figuras 17 (b) e (c), mostram as superfícies com excessos de poros como indicados pelas setas laranja, causadas pela alta refusão, devido ao aumento dos banhos ultrassônicos. Essa formação de poros indica que, quanto mais banhos ultrassônicos com percentual de 1:1 e 3:1 de AD e DMF, maior será a refusão na superfície do ABS. A figura 17 (e), mostra ainda a formação de poros indicados pelas setas verdes com esta proporção, porém em quantidades e tamanhos menores. É possível

visualizar NTCs na superfície do substrato, formando canais que facilitam a condutividade elétrica, mostrados pelas setas azuis.

4.1.2 Caracterização Elétrica dos filmes de f-NTC no ABS

A solução 7:1H₂O/DMF de f-NTC foi definida como a ideal para uso no dispositivo, pois a caracterização mostra que a cada camada a resistência elétrica diminui, devido a impregnação dos NTCs no ABS, formando canais de condução. Além da proporção 7:1, a solução de AD/f-NTC, apresentou variação na resistência, indicando que a camada sucessiva retirava os NTCs adicionados anteriormente, devido os NTCs não estarem impregnados na superfície do ABS, facilitando sua remoção. Como mostra a tabela 1, a solução 1:1 e 3:1 não apresentaram diminuição significativa e não percolaram, ficando acima do limite de medição do equipamento, devido a refusão excessiva do ABS, causada pelo DMF, que estava em proporção maior, comparada a solução de 7:1.

Tabela 1 – Resistência elétrica a cada banho ultrassônico, para definição da melhor proporção de AD/DMF.

	Banho 1	Banho 2	Banho 3	Banho 4	Banho 5
H ₂ O	212,68 ± 1,05 kΩ	34,77 ± 3,08 kΩ	188,83 ± 4,81 kΩ	28,48 ± 6,33 kΩ	25,99 ± 12,47 kΩ
1:1	-	-	-	-	-
3:1	-	-	4,58 ± 0,56 MΩ	-	2,9 ± 0,6 MΩ
7:1	1,65 ± 0,03 MΩ	4,97 ± 0,55 MΩ	2,14 ± 0,16 MΩ	564,64 ± 54,38 kΩ	181,32 ± 25,25 kΩ

Fonte: Própria.

Como indicam os resultados, desde o primeiro banho ultrassônico a proporção 7:1 apresentou resistência elétrica em MΩ, chegando em kΩ após o quinto banho ultrassônico, estando no intervalo adequado para aplicação em circuitos eletrônicos. Neste sentido, a proporção 7:1, com 5 banhos ultrassônicos apresenta o melhor desempenho para produzir o substrato nanocompósito e ser avaliado como sensor de umidade. Apesar da proporção 3:1 apresentar diminuição elétrica do banho ultrassônico 3 para o banho ultrassônico 5, houve aumento no banho ultrassônico 4, ultrapassando o limite de medição do equipamento.

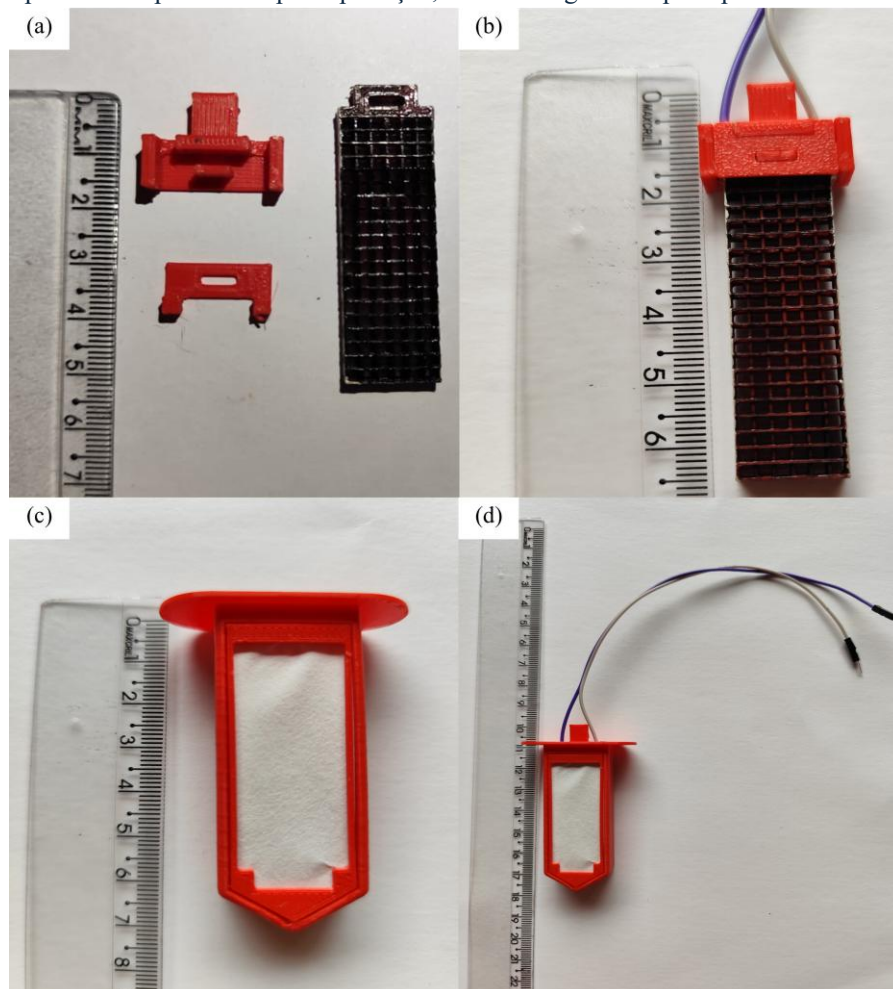
4.2 Impressão do Dispositivo e Revestimento do Elemento Sensor

Nesta seção são apresentados os resultados da produção do dispositivo sensor, tanto o substrato, quanto os filmes nanoestruturados e suas caracterizações morfológicas, elétricas, vibracional e teste de molhabilidade.

4.2.1 Obtenção do dispositivo

Foram produzidos quinze dispositivos, sendo três amostras de n-ABS, três para n-ABS/FM e três para cada percentual de NTC na FM, sendo n-ABS/n1-FM, n-ABS/n2-FM e n-ABS/n3-FM. A Figura 18 ilustra os dispositivos obtidos.

Figura 18 - Dispositivo sensor impresso em ABS, nanoestruturado e revestido, em (a) substrato nanoestruturado e revestido, (b) tem-se o dispositivo montado e com os fios fixos, (c) câmara protetora, com papel filtro anexada, (d) destaca o dispositivo acoplado na capa de proteção, com montagem completa para uso.



Fonte: Própria

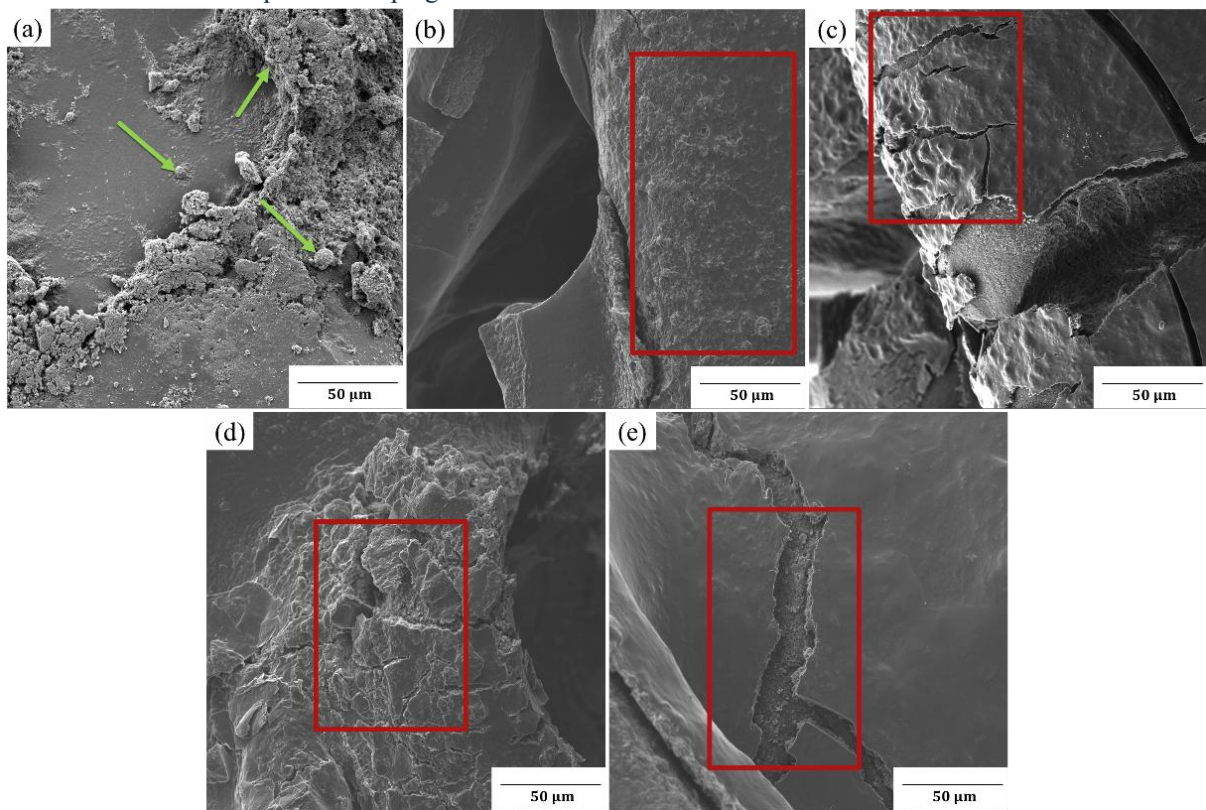
A figura 18, mostra as partes dos dispositivos. Em (a) o substrato desmontado após revestimento com FM e seu encaixe para manuseio e fixação dos fios. Em (b), tem-se o dispositivo montado e com os fios fixos. Em (c), mostra a capa de proteção com o papel filtro

anexado. Em (d), destaca o dispositivo acoplado na capa de proteção, com montagem completa para uso. As grades apresentam cor escura, devido a presença de NTC em sua composição.

4.2.2 Caracterização Morfológica do Substrato Nanoestruturado e Revestido

A caracterização morfológica da superfície das amostras, destaca a presença de nanotubos de carbono, na superfície do polímero e no filme com matriz de fécula de mandioca. A figura 19, apresenta micrografias de baixa ampliação, entre 1,38 kx a 1,40 kx das amostras n-ABS, n-ABS/FM, n-ABS/n1-FM, n-ABS/n2-FM, n-ABS/n3-FM, respectivamente.

Figura 19 – Microscopias superficiais dos dispositivos n-ABS (a), n-ABS/FM (b) n-ABS/n1-FM (c), n-ABS/n2-FM (d) e n-ABS/n3-FM (e) após revestimento, com baixa ampliação entre 1,38 kx a 1,40 kx. As setas verdes indicam NTCs aglomerados e impregnados ao substrato de ABS pela refusão do solvente DMF, a área vermelha destaca a superfície com aparência mais regular, com rachaduras e porosidade abaixo do filme, mostrando que, há revestimento dos NTCs que estão impregnados no ABS.



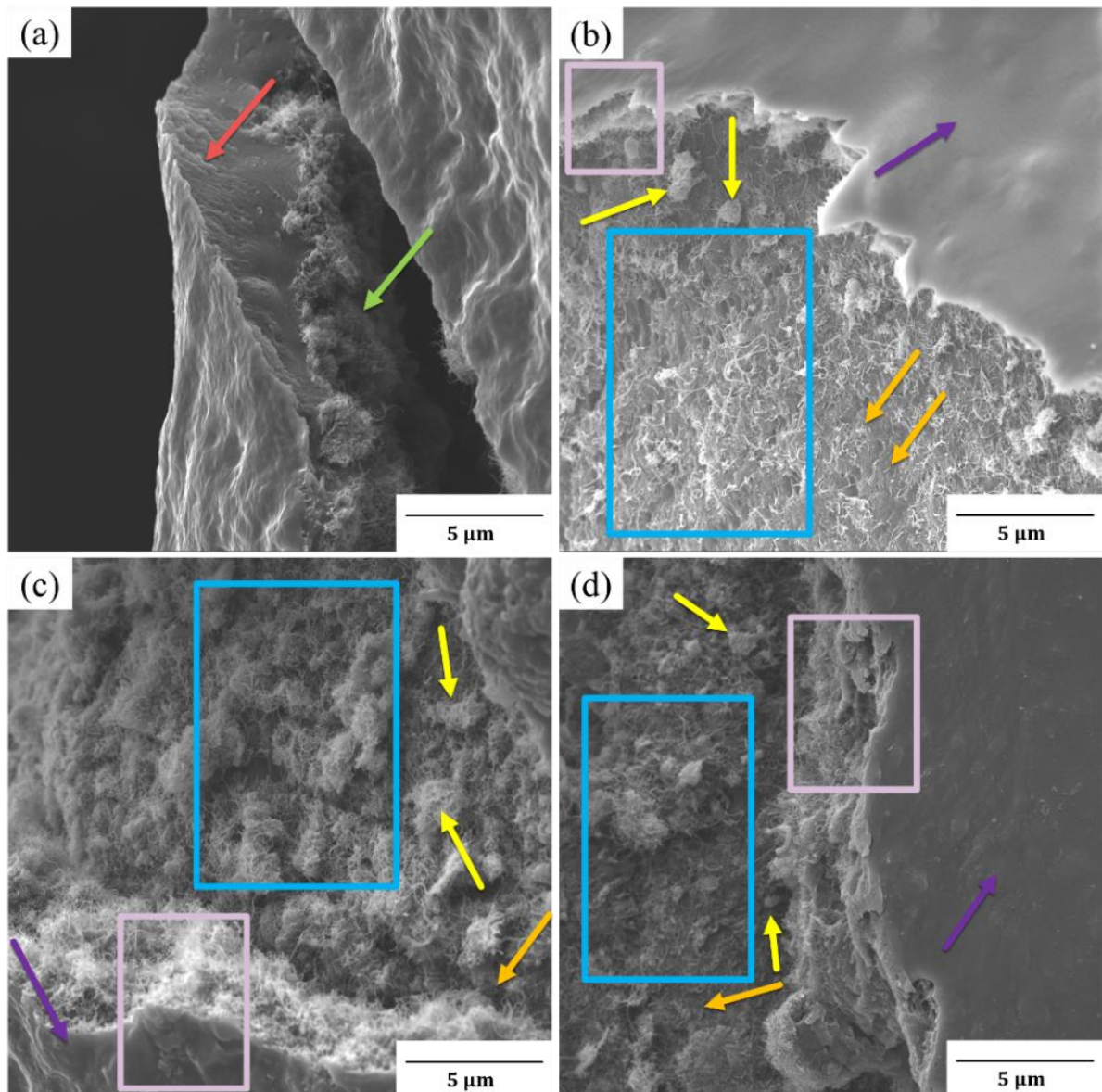
Fonte: Própria

Na figura 19 (a), é possível notar a porosidade na superfície, com irregularidades e aglomerados, bem como a presença de NTCs nesses aglomerados impregnados ao substrato de ABS pela refusão do solvente DMF, como indicam as setas verdes. As figuras 19 (b), (c), (d) e (e), mostram as superfícies com características dos filmes, que revestem as superfícies do ABS com NTCs impregnados. A superfície apresenta aparência mais regular, com rachaduras e porosidade abaixo do filme, mostrando que, há revestimento dos NTCs que estão impregnados no ABS, a área vermelha destaca essas características. As rachaduras acontecem de forma

natural, devido ao processo de secagem do filme e em alguns casos, ocorre o descolamento do filme da superfície do ABS, devido a fratura da amostra para caracterização morfológica, feitas intencionalmente para análise subsuperficiais.

A figura 20, apresenta micrografias com ampliação de 14 kx, das amostras n-ABS/FM, n-ABS/n1-FM, n-ABS/n2-FM, n-ABS/n3-FM, respectivamente.

Figura 20 – Microscopias superficiais dos dispositivos (a) n-ABS/FM, (b) n-ABS/n1-FM, (c) n-ABS/n2-FM e (d) n-ABS/n3-FM após revestimento, com alta ampliação de 14 kx. A seta vermelha mostra a parte superior sem a presença de NTCs, já a parte inferior possui NTCs impregnados como mostra a seta verde, as áreas azuis apresentam parte da superfície dos substratos com NTCs, as setas roxas parte da superfície dos filmes com os três percentuais 1%, 2% e 3% de NTCs, as setas laranjas mostram NTCs impregnados e dispersos, as setas amarelas formação de aglomerados e as áreas rosas indicam regiões de rachaduras.



Fonte: Própria.

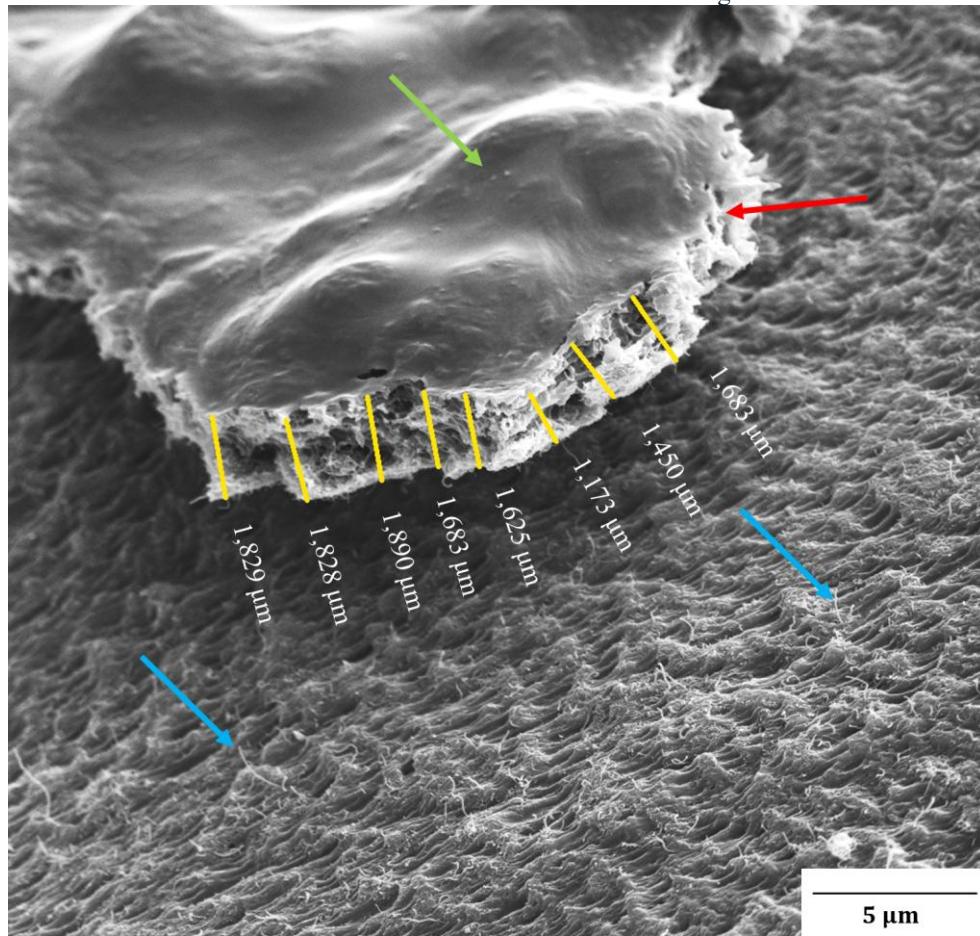
Na figura 20 (a), mostra a lateral do filme de FM, em uma região de fratura. Nota-se que na parte superior não há presença de NTCs, como mostra a seta vermelha. Em contraste, a parte inferior, a qual foi depositada sobre o ABS, esteve em contato com a superfície que possui

NTCs impregnados, apresenta uma grande quantidade de NTCs. Esta região foi causada durante a fratura da amostra, expondo a superfície inferior, como mostra a seta verde. Esta análise mostra que, o filme de FM, ao ser depositado na superfície do n-ABS, promove uma interface de ligação cruzada entre o revestimento de FM e o substrato de n-ABS intermediada pelos NTCs, inclusive aqueles que estão formando aglomerados, através da força de Van Der Waals, podendo indicar que, n-ABS/FM é um nanocompósito.

As figuras 20 (b), (c) e (d), apresentam parte da superfície dos substratos com NTCs como mostram as áreas azuis e parte da superfície dos filmes com os três percentuais 1%, 2% e 3% de NTCs, respectivamente, como mostram as setas roxas. Nos substratos é possível visualizar NTCs impregnados e dispersos, como mostram as setas laranjas, além de formação de aglomerados sobre esta camada, como mostram as setas amarelas. Os filmes foram observados em regiões de rachaduras, mostrando NTCs em toda sua extensão, tanto na sua superfície da FM, quanto a abaixo dela, indicadas pelas áreas rosas. Também se nota o *pullout* de alguns tubos por todas as laterais, arrancados durante a formação das rachaduras. Estes resultados sugerem que os NTCs estão dispersos por todo o volume do filme, além de indicar a formação de materiais nanocompósitos, sendo, o n-ABS e os revestimentos n-ABS/FM, n-ABS/n1-FM, n-ABS/n2-FM e n-ABS/n3-FM.

A figura 21, mostra a morfologia com ampliação de 13,3 kx, da superfície do substrato com NTCs impregnados sobre ela, indicados pelas setas azuis. Mostra, parte da superfície do filme de n-ABS/n1-FM, indicada pela seta verde, além da sua lateral em uma região de fratura, mostrada pela seta vermelha. Na superfície do substrato, pode-se visualizar tubos em *pullout*, ocorrido durante o processo de fratura do filme, ocasionando um descolamento da superfície do polímero. Indicados pelos traços amarelos, mediu-se a espessura do filme em vários pontos, com média igual a $1,645 \pm 0,236 \mu\text{m}$.

Figura 21 – Microscopia lateral do filme n-ABS/n1-FM, com ampliação de 13,3 kx. As setas azuis superfície do substrato com NTCs impregnados sobre ela, a seta verde indica parte da superfície do filme de n-ABS/n1-FM e seta vermelha mostra a lateral do filme lateral em uma região de fratura.

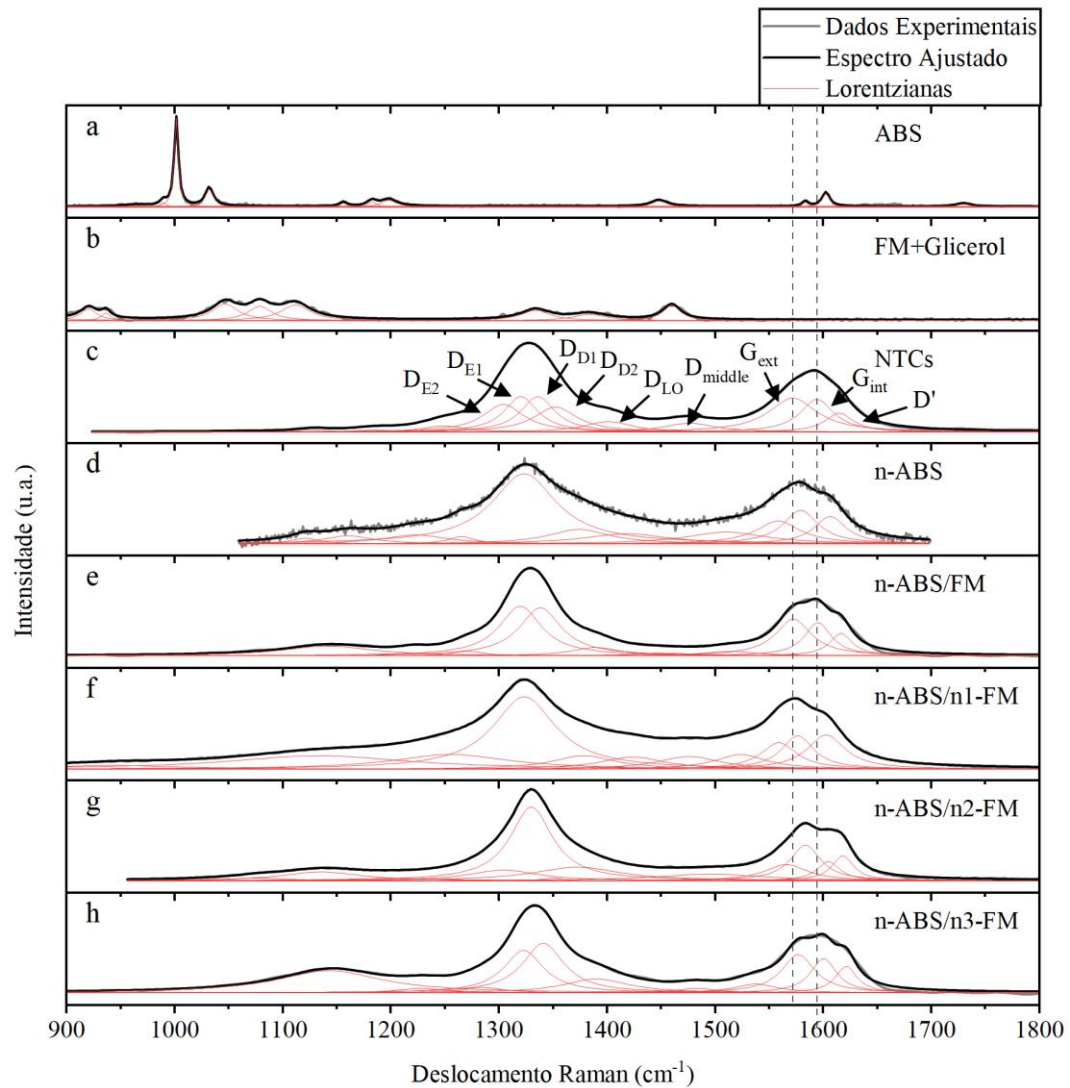


Fonte: Própria

4.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de referência, NTCs como recebidos e ABS comercial, e das amostras produzidas, n-ABS, n-ABS/FM, n-ABS/n1-FM, n-ABS/n2-FM e n-ABS/n3-FM, foram obtidos para caracterizar as interações estruturais e eletrônicas entre o substrato de ABS, os NTCs e a FM. Os espectros foram ajustados por deconvolução com funções Lorentzianas, identificando os modos vibracionais característicos de cada material, como mostra a Figura 22 na região de 900 a 1800 cm^{-1} , cujos dados detalhados estão nas tabelas 3 a 10 do apêndice A, seção A1.

Figura 22 – Deconvolução dos Espectros Raman do grupo de amostra de 900 a 1800 cm^{-1} .



Os NTCs apresentaram a banda G entre 1550 e 1650 cm^{-1} e de acordo com a literatura, Saito (2002) e Antunes et al. (2006), essa banda é composta por modos vibracionais de primeira ordem associados da estrutura sp^2 das paredes dos NTCs. A banda D foi identificada entre 1200 e 1400 cm^{-1} , sendo composta por modos de segunda ordem ativados pela presença de defeitos e a formação domínios sp^3 . De acordo com Dresselhaus (2005), a banda D normalmente é composta bandas satélites, originadas por processos variados, como funcionalizações das paredes dos nanotubos, ligações químicas com a matriz e defeitos induzidos pela ultrassonicação. Foram identificadas três sub-bandas principais D_E , D_D , ambas com dois componentes, e D_{LO} . Entre as bandas D e G foi identificada a D_{middle} , associada ao grau de carbono amorfo dos NTCs. Reis et al. (2018) e Quaresma et al. (2024) mostram que a banda G divide-se em G_{ext} e G_{int} , atribuídas aos modos vibracionais dos tubos mais externos e mais

internos dos NTCs, respectivamente, e em D', também associada à defeitos na estrutura dos tubos.

Quaresma et al. (2024) e Tympa et al. (2021) mostram que o ABS apresenta vários modos associados aos seus monômeros, com alguns modos dos anéis benzênicos do estireno se sobrepondo à banda G. Foram identificados o estiramento C-C-C das cadeias poliméricas fora do plano em 989 cm^{-1} , a respiração do anel em 1001 cm^{-1} e as deformações C-H no plano em 1032 cm^{-1} . A deformação C-H fora do plano do anel benzênico foi identificada em 1156 cm^{-1} , deformações C-H no plano em 1183 e o estiramento simétrico C-C em 1197 cm^{-1} , este atribuídos às cadeias alcanos da cadeia principal do polímero. O modo em 1448 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico C-C do anel benzênico e à deformação CH_2 , respectivamente. Na região da banda G dos NTCs, foram identificados os estiramentos C-C antissimétrico em 1583 cm^{-1} e simétricos em 1602 cm^{-1} do anel benzênico.

A fécula de mandioca e o glicerol têm espectros Raman semelhantes entre si, com modos vibracionais se sobrepondo ao espectro dos NTCs, principalmente na região da banda D e D_{middle} . Os trabalhos de Chamorro, Palencia e Lerma (2025) e Mudalige e Pemberton (2007) indicam que, entre 900 e 950 cm^{-1} , os modos vibracionais são atribuídos ao estiramento das ligações C-O-C da fécula de mandioca. Entre 1000 e 1150 cm^{-1} , os modos são atribuídos às vibrações dos grupos C-O-H da fécula e aos grupos C-OH e CH_2 do glicerol. Já entre 1300 e 1500 cm^{-1} se encontram modos dos grupos CH_2 da fécula e do glicerol, bem como COH do glicerol.

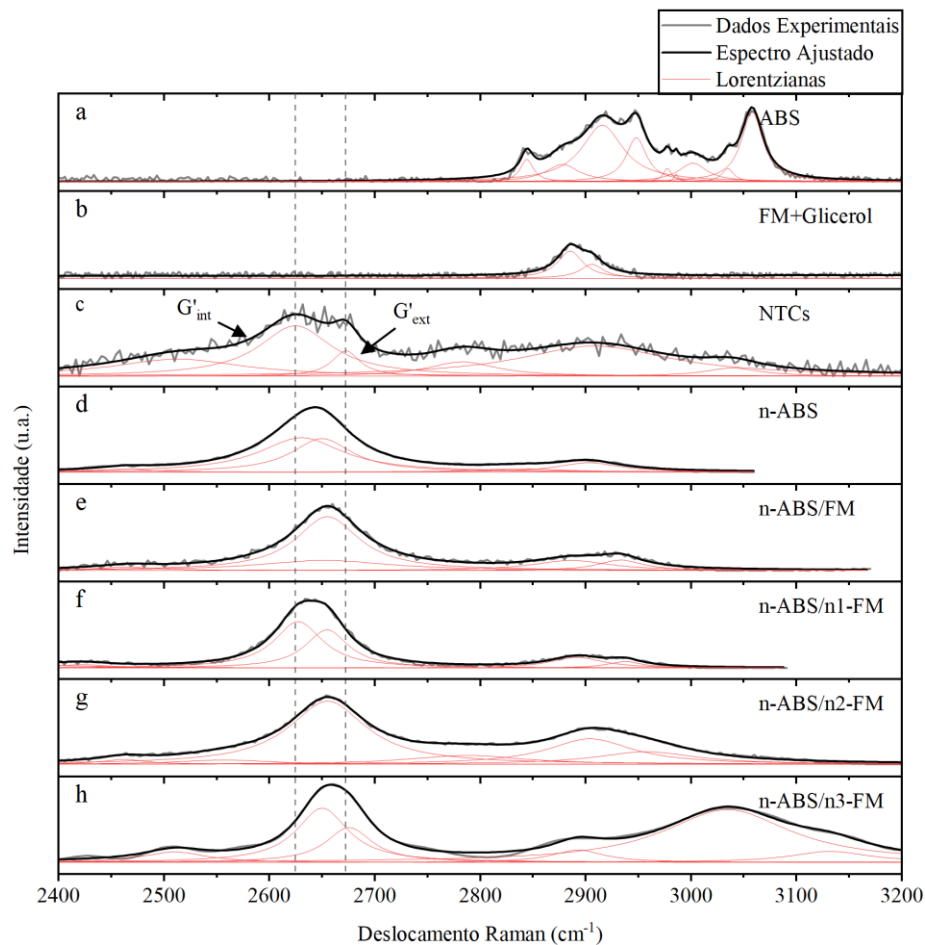
Nas amostras nanoestruturadas, os modos característicos dos nanotubos permanecem presentes, porém com redução de intensidade, alargamento das bandas e deslocamentos em relação ao espectro de referência do NTCs, indicando que os nanotubos estão dispersos e parcialmente recobertos pela matriz de ABS e pela FM, bem como estão sujeitos à doping e/ou tensões mecânicas na matriz. Esse arranjo reduz a contribuição Raman direta dos NTCs expostos e afeta a resistência de contato entre tubos, alterando os canais de condução pelo material. O doping confirma a formação de nanocompósitos, devido à interação eletrônica matriz-reforço e sua influência nas propriedades das amostras nanoestruturadas.

A posição da banda G_{ext} fornece informações sobre a dopagem das paredes mais externas dos NTCs de acordo com Ferrari et al. (2006) e Piskanec et al. (2004). A amostra n-ABS apresenta G_{ext} em 1558 cm^{-1} , deslocada 13 cm^{-1} para baixas frequências em relação aos NTCs como recebidos em 1571 cm^{-1} , indicando ganho de elétrons pelos NTCs na interação com o ABS e caracterizando dopagem do tipo n. Após a incorporação da FM, a banda G_{ext} da amostra n-ABS/FM foi identificada em 1572 cm^{-1} , próximo do espectro de referência, o que

indica que a fécula de mandioca suprime o doping causado pelo ABS. Entretanto, a amostra n-ABS/n1-FM apresenta deslocamento similar à amostra n-ABS, de $\sim 13 \text{ cm}^{-1}$, com indicativo de doping do tipo n. Apesar disso, a banda G_{ext} da amostra n-ABS/n2-FM foi identificado em 1583 cm^{-1} e da n-ABS/n3-FM, em 1576 cm^{-1} . Esses deslocamentos para maiores frequências podem ser atribuídos à interação dos grupos hidroxila da FM com os orbitais π dos NTCs, com a retirada elétrons da rede de carbono, induzindo dopagem do tipo p. A redução da largura à meia altura nessas amostras reflete maior ordenamento das ligações sp^2 , o que pode causar melhora na condutividade elétrica, o que ajuda a explicar o aumento progressivo na sensibilidade das amostras à umidade.

Os espectros Raman na região de 2400 a 3200 cm^{-1} foram obtidos para identificar os modos de segunda ordem e de combinação dos NTCs. Os espectros foram ajustados por deconvolução com funções Lorentzianas, e os modos identificados em cada amostra são apresentados na Figura 23, com detalhes organizados nas tabelas 3 a 10 do apêndice A, seção A1.

Figura 23 – Deconvolução dos Espectros Raman do grupo de amostra de 2400 a 3200 cm^{-1} .



Fonte: Própria.

Em frequências mais elevadas, no espectro do ABS entre 2844 e 3063 cm^{-1} , foram identificados diversos modos de vibração atribuídos às ligações CH e CH₂ provenientes de cadeias de alcanos, cadeias de alcenos e anéis benzênicos baseado em Bikulčius et al. (2014); Tympa et al. (2021) e Quaresma et al. (2024). Os trabalhos de Chamorro, Palencia e Lerma (2025) e Mudalige e Pemberton (2007) indicam que os modos vibracionais em torno de 2800 e 3000 cm^{-1} também são atribuídos às ligações CH. Nas amostras com NTCs foram identificados modos de segunda ordem formados por espalhamentos de dois fônons. Os modos G'_{int} e G'_{ext} , sobretons da banda G, foram identificados entre 2500 e 2700 cm^{-1} , associados respectivamente aos tubos mais internos e mais externos dos NTCs. Os modos de combinação $D+G_{\text{int}}$ e $D+G_{\text{ext}}$, resultantes da combinação das bandas D e G, foram identificados entre 2700 e 3000 cm^{-1} . Esses modos são sensíveis a dopagem, desordem estrutural, perturbações na estrutura eletrônica e interações entre nanotubos, mostrado por Saito (2002), Dresselhaus (2005) e Jorio et al. (2011).

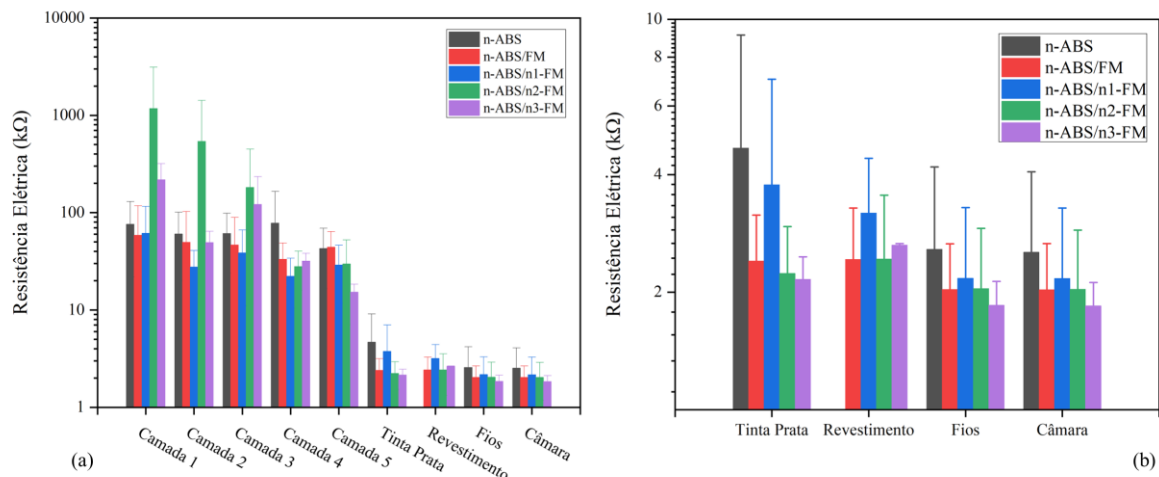
Na região de altas frequências, as variações no modo G'_{ext} corroboram as tendências complexas de dopagem identificadas pela banda G_{ext} . A amostra n-ABS exibe G'_{ext} em 2649 cm^{-1} , deslocado 23 cm^{-1} para menores frequências em relação ao NTC puro em 2672 cm^{-1} , reforçando o caráter de dopagem do tipo n. Neste caso, a adição da FM mantém a dopagem do tipo n, apenas com um deslocamento menor da banda G'_{ext} , identificada em 2655 cm^{-1} . As amostras n-ABS/n1-FM e n-ABS/n2-FM também apresentam essa mesma tendência e apenas a amostra n-ABS/n3-FM apresenta deslocamento para maiores frequências, como indicativo de dopagem do tipo p induzida pelos grupos -OH da FM. As alterações nos modos $D+G_{\text{int}}$ e $D+G_{\text{ext}}$, que podem ser causadas pela sobreposição com os modos vibracionais do ABS nessa região do espectro, confirmam que a incorporação da FM promove modificações na estrutura eletrônica e nas interações entre NTCs.

Os resultados das duas regiões espectrais indicam que a FM modifica a estrutura eletrônica dos NTCs e as interações entre nanotubos com dopagens variadas, devido à complexidade do sistema ABS-NTCs-FM. O deslocamento das bandas associadas às paredes mais externas dos NTCs indicam dopagem tanto do ABS, de tipo n, quando da fécula de mandioca, de tipo p para a maioria das amostras. Essa interação entre as matrizes e os NTCs, favorecida pela natureza hidrofílica da FM e pela funcionalização dos NTCs com grupos carboxílicos, confirma a formação de nanocompósitos e indica a sensibilidade dos canais de condução às condições das matrizes. Neste sentido, o processo de tumefação da fécula quando exposta à umidade altera diretamente o transporte eletrônico pelos canais de condução, o que justifica o comportamento da sensibilidade dos grupos de amostras.

4.2.4 Caracterização Elétrica do Substrato Nanoestruturado e Revestido

A figura 24, ilustra a média de resistência elétrica em função das camadas de NTCs, FM e FM/NTC adicionadas no substrato, para produção do dispositivo. Até a aplicação da tinta prata todas as amostras são de mesmo material, NTCs impregnados na superfície do ABS. Após isso, cada grupo recebeu seu respectivo revestimento.

Figura 24 – Resistência elétrica dos dispositivos, por camadas. Em (a) mostra todas as camadas e em (b) mostra a partir da tinta prata, para melhor visualização dos pontos.



Fonte: Própria.

Como pode ser observado, mesmo que sejam de mesmo material e mesmo método de produção, a amostra n-ABS/n2-FM apresenta resistência elétrica em mega-Ohms ($M\Omega$), que pode ter sido causada por falta de impregnação suficiente de NTCs no ABS, mas, houve a diminuição na resistência a partir da segunda camada. No entanto as demais estão em kiloOhms ($k\Omega$), com variações de resistências a cada camada. Estas variações podem ter sido causadas por fatores, como, baixa impregnação dos NTCs e lavagem deles com a camada sucessiva, havendo a retirada ou a mudança nas suas posições, alterando canais de condução elétrica. Com a aplicação da tinta prata, as amostras apresentam queda média de $89,802 \pm 3,663 \%$ na resistência elétrica comparada à camada 5, pois estabilizou-se os canais de condução e o contato elétrico.

O revestimento de FM é aplicado em um conjunto de amostras e FM/NTC é aplicada em três grupos, com percentuais de 1%, 2% e 3% em massa de f-NTCs. Após aplicação do revestimento as amostras apresentam comportamentos diversos, com aumentos e reduções de resistência. A amostra n-ABS/FM, apresenta aumento de resistência após revestida com a FM. Similarmente, o aumento de resistência acontece com as amostras n-ABS/n2-FM e n-ABS/n3-FM com 2 e 3% m/m de f-NTCs, respectivamente, misturados na matriz FM. Esse aumento pode ter acontecido, devido ao revestimento, que provavelmente pode causar a eliminação de alguns canais de condução e redução da dopagem, pois os f-NTCs funcionalizados são sensíveis

ao oxigênio do ar. Em contrapartida, a amostra n-ABS/n1-FM, apresentou redução de resistência, mas, mesmo com a aplicação da tinta prata, essa amostra estava com resistência maior do que as demais amostras com revestimento, o que pode indicar nesta amostra, a reorganização dos f-NTCs e assim aumentando os canais de condução.

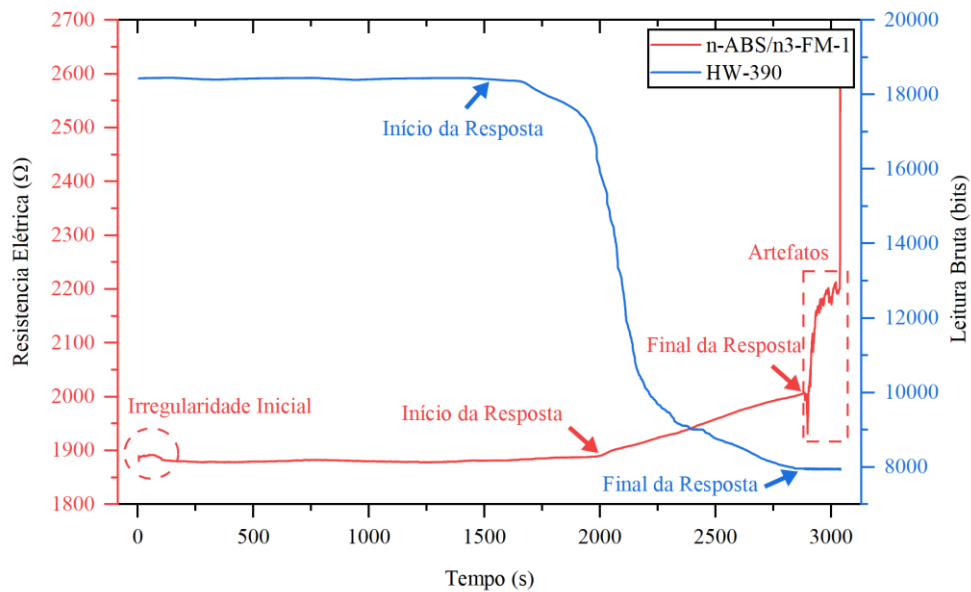
A amostra n-ABS, a qual não possui revestimento, mostra redução na resistência entre a camada de tinta prata e a fixação dos fios. Essa redução também pode ser observada em todos os dispositivos que possuem revestimento, devido a estabilização do contato com os canais elétricos. Da mesma forma, todos os dispositivos apresentam queda na resistência elétrica ao serem acoplados a câmara de proteção, pois, os f-NTCs e a FM são sensíveis a umidade, por serem hidrofílicos e quando estão em contato com a umidade, ambos os materiais adsorvem moléculas de água, causando tumefação no filme, o que dificulta a condução dos elétrons entre os f-NTCs.

Para avaliar o comportamento elétrico em função a tensão, realizou-se a caracterização de corrente x tensão ($I \times V$). Os dados obtidos, destacam as variações crescente e decrescente da tensão elétrica aplicada de -3,3 a 3,3 V, em passos de 100 mV. Como resultado, a seção A2, subseção A.2.1 do Apêndice A, mostra que os dispositivos apresentam comportamento linear, estando de acordo com a Lei Ohm. Portanto, de acordo com esse e outros resultados, as mudanças que possam ocorrer na resistência elétrica dos dispositivos, podem ser causadas pela presença de um analito, neste caso a água e a umidade. Então, para contribuir com a investigação de comportamento quimiorresistivos, a subseção 4.2.5 apresenta a resistência elétrica do dispositivo em função do tempo, durante o gotejamento de água.

4.2.5 Resposta dos Sensores à Umidade

O resultado dos testes de umidade foram os dados brutos de cada amostra, que consistem no tempo da leitura, da leitura do sinal bruto do sensor de umidade HW-390 convencional em bits e da leitura da resistência elétrica da amostra, como exemplificado por uma amostra n-ABS/n3-FM – 1, mostrada na Figura 25, a qual foi definida por apresentar gráficos que melhor ilustram a metodologia descrita na subseção 3.9. Os dados de todas as amostras são apresentados na subseção A.3.1, seção A.3 do apêndice A, e estão agrupados por tipo de material. Pode-se observar que uma amostra do grupo n-ABS/n1-FM, duas amostras do grupo n-ABS/n2-FM e uma amostra do grupo n-ABS/n3-FM apresentaram artefatos que impossibilitaram a identificação do intervalo de resposta. Essas amostras foram excluídas da análise quantitativa. O grupo n-ABS/n2-FM contou, ao final, com apenas uma amostra válida.

Figura 25 – Sinais brutos dos sensores convencional HW-390 e nanoestruturado n-ABS/n3-FM-1.



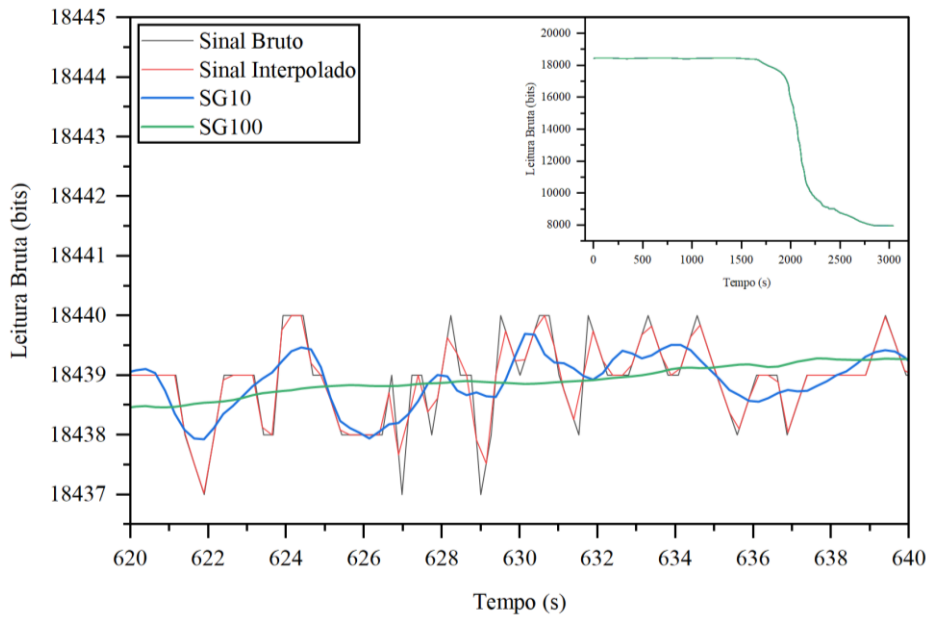
Fonte: Própria.

Pode ser observado que o sinal do sensor convencional, em azul e expresso em bits, apresenta um trecho inicial estável (areia seca), seguido de uma queda suave no início da resposta, uma queda abrupta e uma estabilização gradual (areia saturada) ao final da resposta. O sinal dos sensores nanoestruturados, em vermelho é expresso em ohms, inicia de forma irregular, depois estabiliza com taxa crescimento aproximadamente constante mesmo antes da chegada da água, a qual aumenta quando a umidade atinge o papel filtro no início da resposta, e aumenta novamente quando a água adentra a câmara, o que determina o final da resposta. A resistência elétrica dos NTCs é sensível a múltiplos fatores, como temperatura e composição do ar, o que confere maior ruído e mais artefatos ao sinal em relação ao HW-390, sobretudo quando a água toca o elemento sensor dentro da câmara.

Como o sinal do sensor convencional começa e termina de forma estável e aproximadamente constante, a sua primeira derivada pode ser utilizada para determinar os instantes inicial e final da resposta, respectivamente t_{0c} e t_{fc} . Entretanto, o intervalo de tempo entre leituras consecutivas é irregular, o que impede a diferenciação numérica direta do sinal. Para contornar esse problema, o eixo temporal foi uniformizado pela geração de uma série com passo fixo de 0,25 s, do instante inicial ao final da medição, sobre a qual o sinal original foi interpolado linearmente.

A Figura 26 mostra o sinal bruto, o sinal interpolado com função linear com tempo uniforme e dois sinais suavizados, pelo método Savitzky-Golay com janelas de 10 (SG10) e 100 (SG100) pontos, mostrando que a suavização mais intensa reduz o ruído, sem alterar drasticamente o sinal, como mostra o inset.

Figura 26 – Sinais brutos, interpolados e suavizados pelo método de Savitzky-Golay com janelas de 10 (SG10) e 100 (SG100) pontos do sensor convencional HW-390.



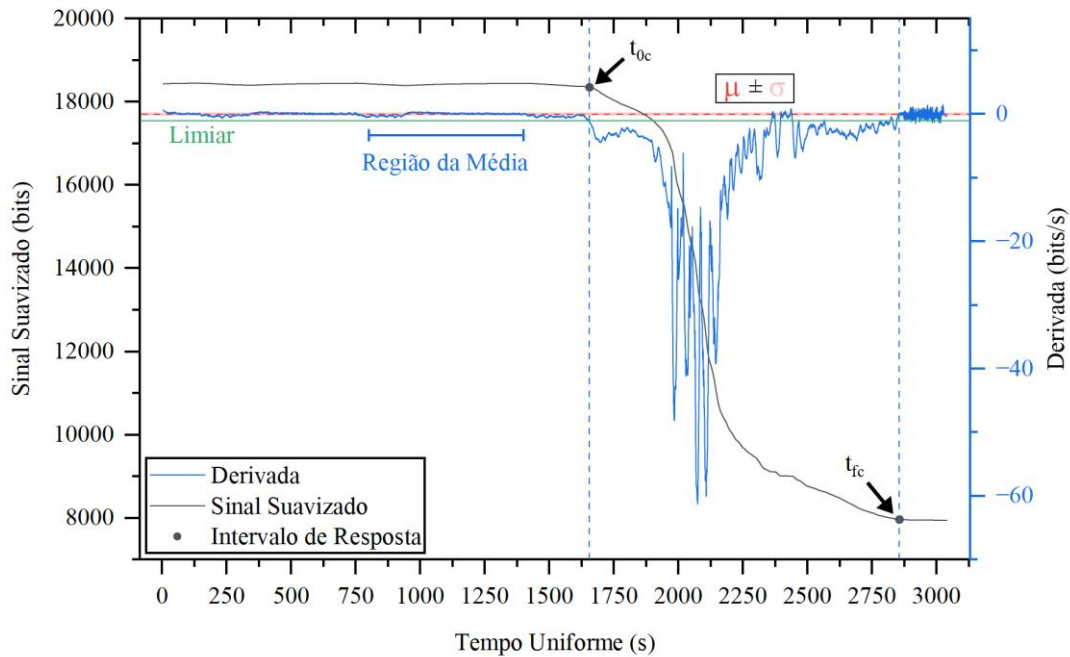
Fonte: Própria.

Sobre o sinal suavizado, calculou-se a primeira derivada numérica, que permanece próxima de zero no trecho inicial, sofre queda abrupta durante a resposta à umidade e retorna ao entorno de zero após a estabilização. Para identificar o instante de início da resposta (t_{0c}), calculou-se a média (μ) e o desvio padrão (σ) da derivada em um trecho aproximadamente constante anterior à chegada da água, e a Eq. (6) define o limiar de detecção.

$$\text{Limiar} = \mu - k \cdot \sigma \quad (6)$$

O sinal negativo reflete a queda no valor da derivada com o início da resposta. O instante t_{0c} foi identificado como o primeiro instante em que a derivada permanece abaixo desse limiar por M pontos consecutivos, de modo a filtrar variações associadas ao ruído do sinal. Para isso, foram usados dois sinalizadores binários: o primeiro indica o atendimento pontual da condição (derivada < limiar), e o segundo indica a ocorrência dessa condição por M instantes seguidos. O instante t_{0c} corresponde ao primeiro instante em que o segundo sinalizador assume o valor 1. A Figura 27 ilustra o sinal e a derivada com o limiar e os instantes identificados.

Figura 27 – Sinal suavizado do sensor convencional HW-390 e sua derivada.



Fonte: Própria.

O instante final (t_{fc}) foi identificado pelo retorno da derivada do sinal (dS/dt) para o entorno de zero após a saturação. A Eq. (7) mostra a condição a ser atendida por P pontos consecutivos usando a mesma lógica de dois sinalizadores, agora restrita ao intervalo posterior a t_{0c} .

$$\left| \frac{dS}{dt} - \mu \right| > a \cdot \sigma, \quad (7)$$

Esta condição é atendida quando a derivada volta a ficar dentro de a vezes intervalo de incerteza em torno do valor médio. Os parâmetros adotados para esta amostra foram $k = 5$, $M = 10$, $a = 1$ e $P = 15$. Eles serviram como base para a análise de todas as amostras, com alguns ajustes de acordo com o comportamento do sinal.

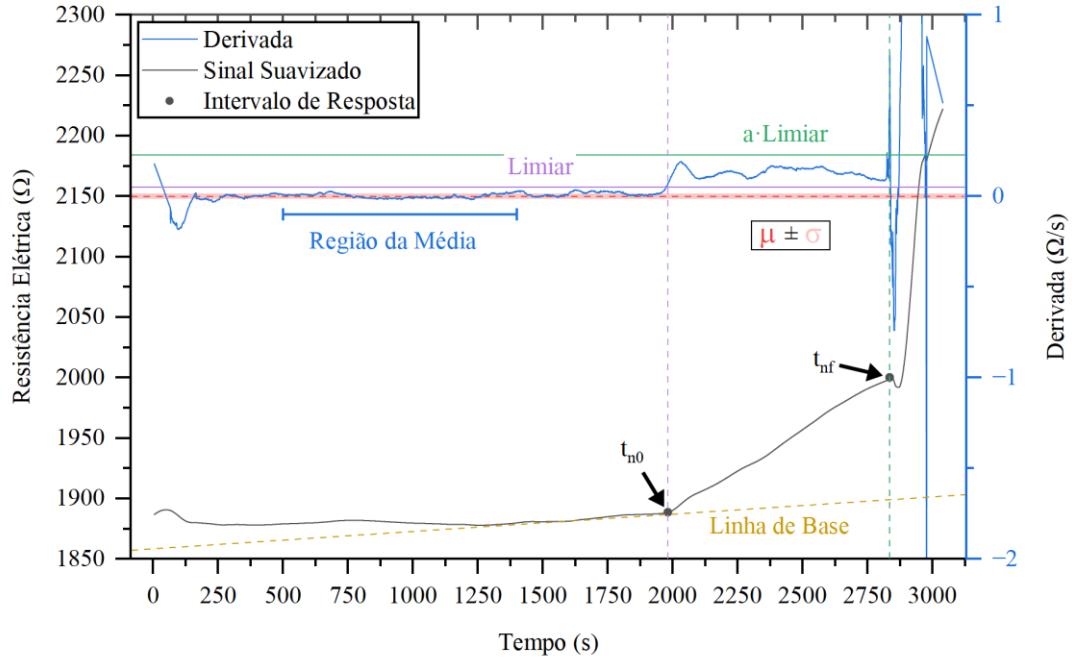
A partir de t_{0c} e t_c , foram calculados os valores de referência do sinal: a média dos pontos no intervalo de 15 a 5 minutos antes de t_{0c} (areia seca, S_0) e a média no intervalo de 1 a 3 minutos após t_c (areia saturada, S_f). Com isso, a Eq. (8) foi utilizada para calcular a umidade relativa

$$U(t) = \frac{S_0 - S(t)}{S_0 - S_f} \times 100, \quad (8)$$

Os sinais dos sensores nanoestruturados também foram uniformizados e interpolados linearmente pelo mesmo procedimento descrito para os sinais do sensor HW-390, com suavização pelo método de Savitzky-Golay com ordem 2 e janela de 100 pontos. Para facilitar a identificação do início da resposta e remover a inclinação natural do sinal antes da região de

interesse, uma linha de base linear foi ajustada e subtraída. A Figura 28 apresenta, para a amostra n-ABS/n3-FM-1, o sinal suavizado, sua linha de base e sua derivada.

Figura 28 – Sinal suavizado do sensor nanoestruturado n-ABS/n3-FM-1, sua linha de base e sua derivada.



Fonte: Própria.

Para a identificação do instante de início (t_{n0}), a Eq. (9) define o limiar como

$$\text{Limiar} = \mu + k \cdot \sigma, \quad (9)$$

com sinal positivo, pois a derivada cresce quando o sensor começa a responder à umidade. A mesma lógica de dois sinalizadores foi aplicada: t_{n0} corresponde ao primeiro instante em que a derivada supera o limiar por M pontos consecutivos. O instante final (t_{nf}) foi identificado quando a derivada supera $a \cdot \text{Limiar}$ por P pontos consecutivos após t_{n0} . Os parâmetros utilizados foram $k = 5$, $M = 10$, $a = 5$ e $P = 10$, com ajustes individuais. Após identificar o intervalo de resposta à umidade, a resposta do sensor foi calculada pela Eq. (10)

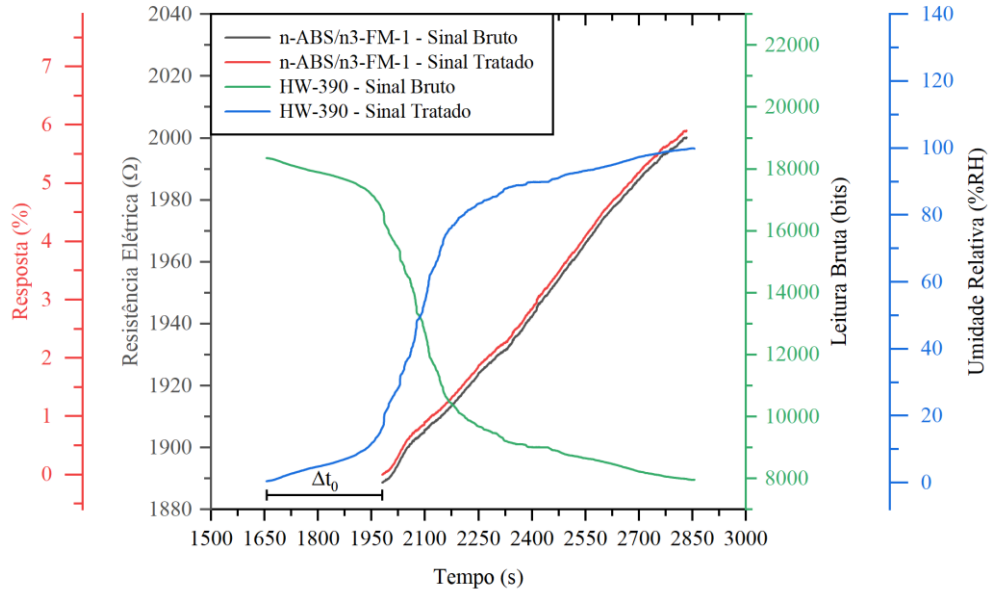
$$r(t) = \frac{R(t) - R_0}{R_0} \times 100, \quad (10)$$

onde R_0 é a resistência elétrica no instante t_{n0} , de modo que a resposta inicial é sempre zero e os valores subsequentes refletem a variação relativa da resistência em relação ao instante de início. Essa definição de R_0 foi feita por conta da variação da resistência antes da resposta à umidade.

A Figura 29 apresenta as curvas de resistência elétrica (eixo esquerdo), resposta percentual (eixo esquerdo secundário), sinal do HW-390 em bits (eixo direito) e umidade relativa calculada (eixo direito secundário), em função do tempo. O deslocamento

$\Delta t_0 = t_{n0} - t_{c0}$, destacado na figura, indica que o sensor nanoestruturado inicia a resposta após o sensor convencional, o que ocorre em todos os ensaios.

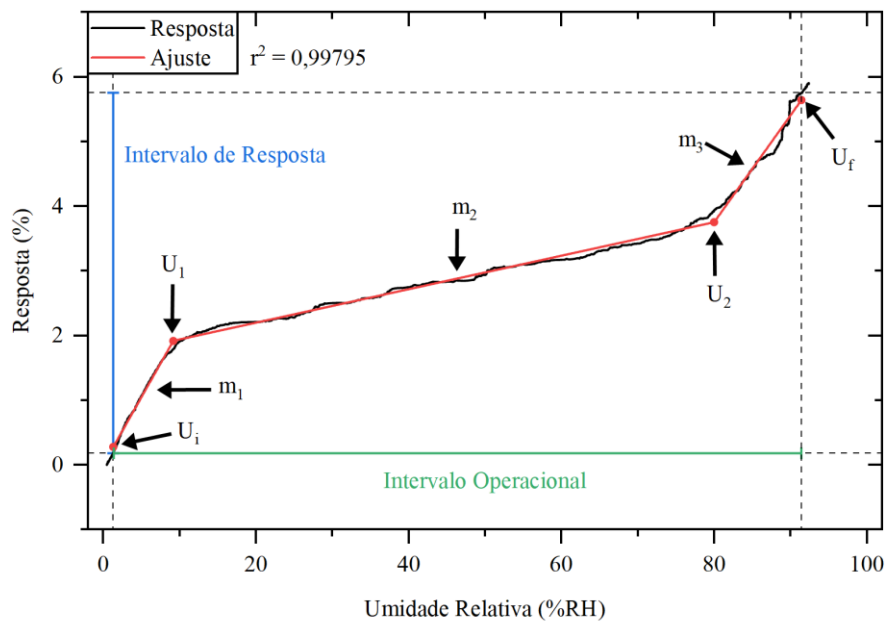
Figura 29 – Sinais tratados dos sensores convencional HW-390 e nanoestruturado n-ABS/n3-FM-1.



Fonte: Própria.

Após o tratamento individual, as séries temporais do sensor nanoestruturado e do sensor convencional foram sincronizadas pela subtração dos respectivos instantes de início (t_{n0} e t_{c0}), de modo que ambos os sinais têm origem no instante zero de resposta de cada sensor. Com isso foi possível construir a curva de resposta do sensor nanoestruturado em função da umidade relativa, conforme apresentado na Figura 30.

Figura 30 – Curva de resposta e ajuste do sensor nanoestruturado em função da umidade relativa.



Fonte: Própria.

A curva de resposta apresentou três regiões aproximadamente lineares com inclinações distintas: um aumento inicial mais rápido, um trecho intermediário mais gradual e um aumento rápido final. O intervalo operacional (ΔU), no qual o comportamento linear por partes é válido, foi identificado da mesma forma que a resposta do sensor nanoestruturado, utilizando a derivada sobre a curva suavizada e dois limiares positivos para determinar a umidade relativa inicial (U_i) e final (U_f), com parâmetros $k = 10$, $M = 15$, $a = 1$ e $P = 5$, os quais também foram ajustados a depender da amostra sob análise.

Seguindo o processo descrito na seção 3.9, foram identificados os dados de sensibilidade, intervalo operacional e intervalo de resposta obtidos para todas as amostras. Os parâmetros detalhados estão na Tabela 11 no apêndice A, seção A.3 da subseção A.3.2 e foram resumidos por grupo de amostras na Tabela 2. Os valores apresentados são a média e o desvio padrão das amostras válidas de cada grupo. Para n-ABS/n2-FM, os valores correspondem a uma única amostra e, portanto, não há estimativa de incerteza no grupo.

Tabela 2 – Sensitividade, intervalo operacional de umidade relativa e intervalo de resposta dos sensores nanoestruturados por grupo.

Grupo	Sensitividade (%·%UR ⁻¹)	Intervalo Operacional (%UR)	Intervalo de Resposta (%)
n-ABS	0,00152 ± 0,00059	2,30 ± 0,40 a 93,56 ± 3,39	0,097 ± 0,014 a 0,247 ± 0,037
n-ABS/FM	0,00319 ± 0,00061	5,65 ± 2,42 a 82,16 ± 19,44	0,082 ± 0,020 a 0,345 ± 0,111
n-ABS/n1-FM	0,00628 ± 0,00360	2,50 ± 1,60 a 77,88 ± 8,19	0,061 ± 0,056 a 0,543 ± 0,208
n-ABS/n2-FM*	0,00793 ± 0,00001	1,93 ± 0,01 a 64,28 ± 0,01	0,096 ± 0,001 a 0,580 ± 0,001
n-ABS/n3-FM	0,03409 ± 0,02829	4,73 ± 4,03 a 94,22 ± 1,84	0,199 ± 0,147 a 3,408 ± 2,496

*Apenas uma amostra tratada no grupo. Erros mínimos considerados com base no tratamento dos dados.

Fonte: Própria.

O grupo n-ABS, com apenas o substrato polimérico nanoestruturado, apresentou a menor sensibilidade entre os grupos avaliados, com valor de $0,00152 \pm 0,00059$ %·%UR⁻¹. A adição do filme de fécula de mandioca pura (n-ABS/FM) elevou a sensibilidade para $0,00319 \pm 0,00061$ %·%UR⁻¹, aproximadamente o dobro do valor de n-ABS. Esse aumento é atribuído ao caráter higroscópico da fécula de mandioca: os grupos hidroxila das cadeias de amilose e amilopectina absorvem moléculas de água, promovendo a tumefação do filme e aumentando o afastamento entre as redes de NTCs depositadas no substrato. Esse afastamento

reduz os canais de condução disponíveis e ajuda a elevar a resistência elétrica com o aumento da umidade, ampliando a variação da resistência por unidade de umidade percentual.

A incorporação de f-NTC ao filme de fécula de mandioca acentuou progressivamente a sensibilidade. O grupo n-ABS/n1-FM apresentou $0,00628 \pm 0,00360 \text{ \%}\cdot\%UR^{-1}$, cerca de quatro vezes superior ao de n-ABS e o dobro do de n-ABS/FM. O grupo n-ABS/n2-FM, com uma única amostra válida, alcançou 0,00793. O aumento de sensibilidade com a concentração de f-NTC está associado à formação de redes condutivas de f-NTCs no interior do filme de fécula de mandioca. A tumefação do filme com a umidade perturba essas redes mais do que as redes do substrato de n-ABS, elevando por consequência a variação relativa da resistência elétrica por unidade de umidade.

O grupo n-ABS/n3-FM apresentou a maior sensibilidade média ($0,03409 \pm 0,02829 \text{ \%}\cdot\%UR^{-1}$), porém com incerteza de magnitude comparável à própria média. Esse resultado reflete o comportamento distinto das duas amostras válidas do grupo, pois uma delas apresentou sensibilidade substancialmente superior às demais amostras de todos os grupos avaliados, enquanto a outra apresentou sensibilidade comparável aos outros grupos. Apesar dessa discrepância, a maior sensibilidade torna esse grupo interessante para investigações futuras, com mais amostras e/ou maiores percentuais em massa de NTCs.

Os intervalos de tempo durante a resposta dos sensores nanoestruturados foram em média $41,46 \pm 17,58 \text{ \%}$ menores do que os do sensor convencional nos grupos avaliados. Em todos os casos, o sensor nanoestruturado iniciou a resposta após o sensor convencional ($t_{c0} < t_{n0}$), mas concluiu a resposta em tempo menor ($\Delta t_n < \Delta t_c$). Isso pode ser explicado pela propagação desigual da água na areia, que pode atingir os sensores em instantes diferentes. Como isso aconteceu em todos, outra explicação pode ser um atraso associado à absorção da umidade pelo papel filtro antes do aumento da umidade dentro da câmara do sensor.

Além disso, como o final da resposta foi considerado o momento em que a água acumula na câmara e toca o sensor, uma parte da resposta à umidade pode não ter sido medida adequadamente. O intervalo operacional de umidade relativa abrangeu de 2 – 6 % a 78 – 94 % para os grupos de amostras e de 1,93% a 64,28% para a amostra do tipo n-ABS/n2-FM, cobrindo a maior parte da faixa de variação de umidade em solos agrícolas. Para melhorar estes resultados, o design da câmara pode ser alterado para evitar o acúmulo precoce de água em seu interior, adicionando orifícios na parte inferior, por exemplo.

A não-linearidade da resposta dos sensores nanoestruturados à umidade tem relação direta com a não-linearidade do sensor convencional utilizado como referência. Desta forma, uma calibração direta da resposta do sensor em laboratório, por exemplo controlando a umidade

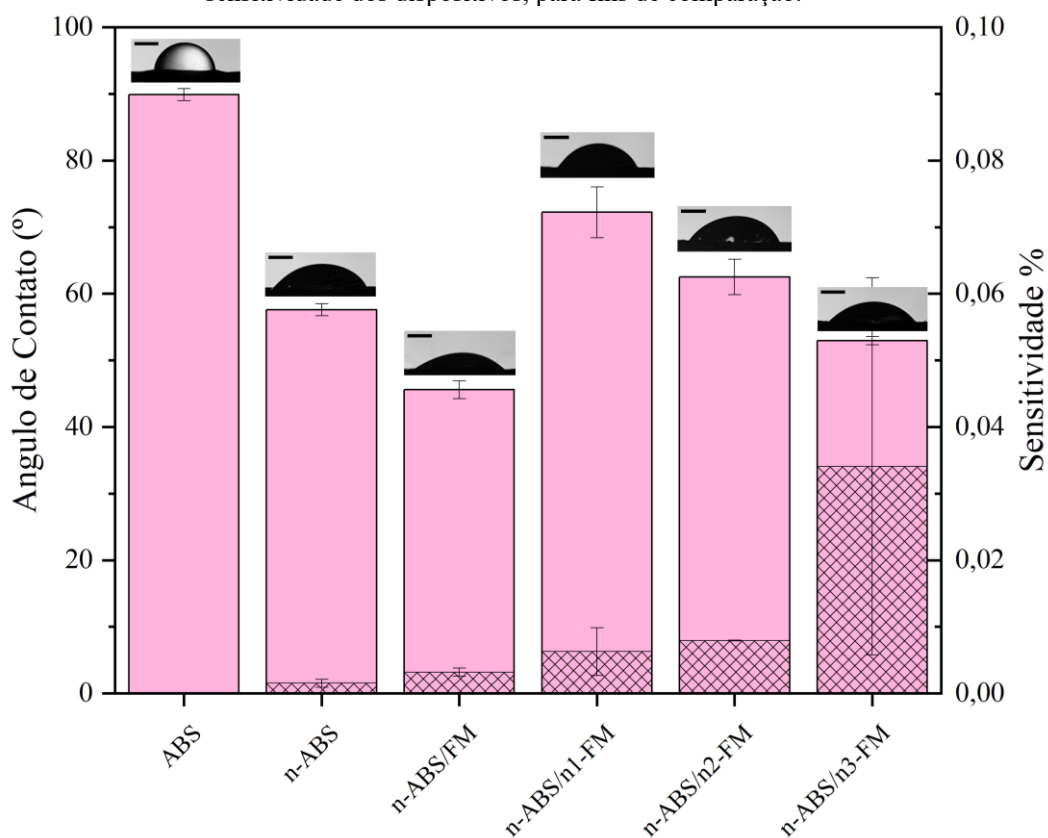
pela massa de água adicionada à areia, pode melhorar o desempenho dos sensores em contexto prático.

Por fim, apesar das respostas relativamente baixas, no início do intervalo operacional com valores abaixo de 1%, essas variações são maiores que o ruído do sinal e são da ordem de dezenas a centenas de Ohms. Desta forma, os sensores podem ser medidos por componentes eletrônicos convencionais, como microcontroladores ESP32, o que permite sua implementação com Internet das Coisas (IoT). A programação deste componente pode aproveitar o método descrito neste trabalho para determinar os intervalos de resposta do sensor. Este método utiliza cálculos computacionais leves e pode contribuir para a telemetria em tempo real para um sistema robusto de monitoramento da umidade do solo.

4.2.6 Teste de Hidrofilidade.

A figura 31, apresenta o teste de Hidrofilidade das amostras de ABS e a composição de NTC, FM e FM/NTC, além da sensibilidade de cada amostra. Como pode-se observar, todos os dispositivos nanocompósitos, apresentam ângulo de contato abaixo de 90° , indicando bom umedecimento da superfície, pois, de acordo com a literatura (Peng et al., 2026), ângulos de contato que estejam abaixo de 90° apresentam bom umedecimento, sendo considerado hidrofílicos, enquanto ângulos acima de 90° , são considerados hidrofóbicos, por apresentarem mau umedecimento. Em contraste, a amostra de ABS, apresenta ângulo de $89,87 \pm 0,91^\circ$, que apesar da sua propriedade higroscópica, é considerado predominantemente hidrofóbico, pois apresenta resistência a molhabilidade, por ser um polímero derivado de fontes fósseis. Além disso, esse resultado é compatível com a natureza apolar predominante do polímero, cuja superfície apresenta baixa densidade de grupos polares disponíveis para interação com moléculas de água.

Figura 31 - Ângulo de Contato do teste de hidrofiliidade com barra de escala de 1 mm, ajustado com a sensibilidade dos dispositivos, para fins de comparação.



Fonte: Própria.

O dispositivo n-ABS, apresenta ângulo de contato de $57,59 \pm 0,92^\circ$, pois os NTCs impregnados na sua superfície do ABS são funcionalizados, sendo considerados hidrofílicos, esse comportamento também pode estar associado à introdução de defeitos estruturais e possíveis grupos oxigenados superficiais nos nanotubos, além do aumento da porosidade superficial promovido pela presença da carga nanométrica. Ambos os fatores contribuem para o aumento da energia livre de superfície e, conseqüentemente, para maior molhabilidade. Ao revestir com FM (dispositivo n-ABS/FM) o ângulo de contato sofreu uma redução de 20,8 % com relação a n-ABS, sendo igual a $45,58 \pm 1,33^\circ$, isso porque a FM é um polímero natural rico em grupos hidroxila (-OH), altamente polares, capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com a água. Dessa forma, a superfície passa a ser dominada por interações intermoleculares favoráveis ao molhamento. A FM é composta por dois polímeros de glicose, a amilose e amilopectina, obtendo baixo percentual de lipídeos sendo aproximadamente 0,5%, o que facilita a interação da FM com a água, tornando-a hidrofílica, absorvendo a água de forma rápida.

A introdução de 1% de NTC no dispositivo n-ABS/n1-FM, na matriz de fécula resultou em aumento do ângulo de contato de $72,23 \pm 3,83^\circ$, em relação à amostra contendo apenas fécula. Esse comportamento sugere que a presença inicial dos nanotubos promove alterações

na organização estrutural da matriz polissacarídica. É possível que ocorram interações intermoleculares entre os NTCs e os grupos hidroxila da fécula, reduzindo a quantidade de grupos polares expostos na superfície. Além disso, em baixas concentrações, os nanotubos tendem a apresentar melhor dispersão, podendo modificar de maneira mais homogênea a energia superficial do revestimento.

Entretanto, para concentrações de 2% (n-ABS/n2-FM) e 3% (n-ABS/n3-FM) de NTC na fécula, observou-se nova redução do ângulo de contato de $62,52 \pm 2,64^\circ$ e $52,97 \pm 0,62$, respectivamente. Esse comportamento não linear indica que o aumento da concentração de nanotubos pode ter promovido alterações topográficas mais pronunciadas, incluindo aumento da rugosidade superficial e possível formação de aglomerados. Nessas condições, a superfície pode ter se tornado mais heterogênea, favorecendo novamente o molhamento.

Neste caso, a adição de NTCs à fécula pode gerar heterogeneidade química superficial, com domínios ricos em nanotubos e domínios ricos em polissacarídeo. Em baixas concentrações (1%), a boa dispersão pode reduzir a fração superficial efetiva de grupos hidrofílicos expostos, elevando o ângulo de contato. Em concentrações mais elevadas, a formação de aglomerados pode aumentar a heterogeneidade topográfica e química, resultando em comportamento intermediário entre os regimes de Wenzel e Cassie–Baxter.

Considerando que a fécula confere caráter hidrofílico ao sistema, o aumento da rugosidade promovido por maiores concentrações de NTC (2% e 3%) pode ter amplificado o efeito de molhamento, justificando a redução observada no ângulo de contato.

No eixo Y a direita da figura 31, tem-se a sensibilidade para os dispositivos, para que seja analisada a relação com a hidrofiliidade. Como mostra a figura, a sensibilidade aumenta a cada dispositivo. Em n-ABS com NTCs impregnados na superfície do ABS, a sensibilidade é de $0,00161 \pm 0,00051$, ao revestir a superfície n-ABS com FM (n-ABS/FM) a sensibilidade aumenta, sendo igual a $0,00319 \pm 0,00061$, devido as características da fécula de mandioca que é um polímero natural e com alta capacidade de absorção de umidade. Ao revestir com a FM nanoestruturada com 1%, 2% e 3% de NTCs (n-ABS/n1-FM, n-ABS/n2-FM e n-ABS/n3-FM), a sensibilidade aumenta, sendo $0,00628 \pm 0,00036$ para n-ABS/n1-FM, $0,00793 \pm 0,00006$ para n-ABS/n2-FM e $0,03409 \pm 0,02829$ para n-ABS/n3-FM. Ao introduzir os NTCs diretamente sobre a superfície do ABS (n-ABS), passa a existir um caminho elétrico ativo e, consequentemente, a sensibilidade torna-se detectável. Entretanto, os valores permanecem baixos, o que pode ser atribuído à limitação de conectividade da rede formada na superfície e, principalmente, ao fato de essa rede estar em uma matriz polimérica que não contribui de modo significativo com o mecanismo de resposta. Em n-ABS/FM, em que o ABS contendo NTCs é

recoberto por um filme de fécula de mandioca sem adição de NTCs, a sensibilidade ainda é menor ao comparar com 1%, 2% e 3% m/m de f-NTCs. Quando o ABS com f-NTCs é recoberto por um filme de fécula sem NTCs o comportamento indica que o revestimento com um filme polimérico isolante, embora possa interagir intensamente com o meio, não necessariamente se traduz em aumento de resposta elétrica quando não há uma rede condutora incorporada à própria camada superficial.

Em contraste, quando os NTCs passam a ser incorporados ao filme de fécula, para n-ABS/n1-FM e n-ABS/n2-FM, verifica-se um aumento progressivo da sensibilidade. Esse resultado evidencia que o posicionamento dos NTCs na camada ativa é determinante para o desempenho, pois promove maior proximidade da rede condutora em relação à interface de interação com o meio e maior número de junções NTC–NTC e caminhos condutores disponíveis para responder a pequenas variações microestruturais. Em compósitos condutores, a resposta elétrica é dirigida pela resistência de contato entre partículas e por mecanismos de tunelamento eletrônico. Assim, pequenas mudanças na matriz podem alterar distâncias interpartículas e resistências de junção, produzindo variações mensuráveis no sinal e elevando a sensibilidade. Com 3% de NTCs no filme, a sensibilidade se torna maior entre as demais. Isso é comum de um compósito que alcança uma condição de rede percolada mais eficiente com mais caminhos condutores e maior densidade de contatos NTC–NTC. Nesse caso, pequenas alterações induzidas pelo estímulo, como por exemplo, variações de sorção e microdeformações do filme provocam mudanças mais intensas na conectividade elétrica, amplificando a resposta e elevando a sensibilidade.

De forma geral, os resultados demonstram que a sensibilidade não depende apenas da presença de NTCs, mas principalmente de sua incorporação na camada funcional exposta ao meio e do grau de conectividade elétrica atingido. Nesse sentido, a adição de f-NTCs ao filme de fécula mostrou-se um método mais eficiente do que apenas a impregnação de f-NTCs sobre o ABS, culminando no melhor desempenho para o sistema contendo 3% m/m de NTCs no filme.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho desenvolveu sensores nanoestruturados para monitoramento de umidade do solo, com dispositivos produzidos por impressão 3D utilizados para a preparação de nanocompósitos ABS/f-NTCPM para o substrato e filmes de fécula de mandioca nanoestruturados com f-NTCPM como camada sensora. Para a produção do substrato, a proporção 7:1 de H₂O/N,N-dimetilformamida foi selecionada como a ideal para a nanoestruturação superficial do ABS por imersão em banho ultrassônico. As demais proporções avaliadas (1:1 e 3:1) resultaram em refusão excessiva, com ausência de percolação elétrica. A solução com proporção 7:1 promoveu impregnação homogênea dos NTCs na superfície do polímero e redução progressiva da resistência elétrica a cada banho, atingindo valores da ordem de dezenas de k Ω após cinco ciclos.

A caracterização morfológica por MEV confirmou a presença dos nanotubos impregnados na superfície do ABS e a formação de filmes de fécula de mandioca com espessura em torno de $1,645 \pm 0,236 \mu\text{m}$ sobre o substrato nanoestruturado. Os filmes recobriram os NTCs expostos na superfície do substrato e apresentaram NTCs dispersos ao longo de todo o seu volume, indicando a formação de dois materiais nanocompósitos: o substrato n-ABS e os filmes que o revestem, FM, n1-FM, n2-FM, n3-FM, respectivamente com 0, 1, 2 e 3 % de percentual em massa de nanotubos. A caracterização elétrica demonstrou que a aplicação da tinta prata reduziu a resistência elétrica em $89,802 \pm 3,663\%$ comparada à camada 5, estabilizando os canais de condução e o contato elétrico. Ao final, todos os grupos de amostra apresentaram resistência elétrica entre 1 e 5 k Ω , bem como comportamento ôhmico nas curvas corrente-tensão medidas de -3,3 a 3,3 V, compatível com a operação integrada a microcontroladores ESP32.

A análise Raman confirma a formação de nanocompósitos pela interação eletrônica ABS–NTCs–FM, evidenciando que a incorporação da fécula de mandioca não atua apenas como fase dispersa, mas como componente ativo na resposta elétrica à umidade. As reduções de intensidade, os alargamentos e os deslocamentos das bandas D, G e G' indicam dispersão e recobrimento parcial dos NTCs, além de alterações no grau de desordem e, principalmente, do estado de dopagem das paredes mais externas. As amostras apresentam estados de dopagem predominantemente de tipo n, associado ao ABS, e predominantemente de tipo p, associado aos grupos hidroxila da FM. Assim, as mudanças espectrais observadas sustentam que a FM modifica as interações entre nanotubos e os canais de condução, tornando-os mais sensíveis a perturbações da matriz, em particular a tumefações na presença de umidade. Isso ajuda a

explicar o aumento progressivo de sensibilidade verificado com o aumento da concentração de NTCs, o que gera mais canais de condução pela fécula de mandioca.

Os testes de umidade pelo gotejamento de água em areia, com medição simultânea dos sensores nanoestruturados e de um sensor de umidade convencional, forneceram curvas de resposta da resistência elétrica em função da umidade relativa, as quais foram ajustadas por um modelo linear por partes com três segmentos. As sensibilidades médias obtidas foram: $0,00152 \pm 0,00059 \text{ \%}\cdot\text{\%UR}^{-1}$ para n-ABS, $0,00319 \pm 0,00061 \text{ \%}\cdot\text{\%UR}^{-1}$ para n-ABS/FM, $0,00628 \pm 0,00360 \text{ \%}\cdot\text{\%UR}^{-1}$ para n-ABS/n1-FM, $0,00793 \text{ \%}\cdot\text{\%UR}^{-1}$ para n-ABS/n2-FM e $0,03409 \pm 0,02829 \text{ \%}\cdot\text{\%UR}^{-1}$ para n-ABS/n3-FM. O grupo n-ABS/n3-FM apresentou a maior sensibilidade, com elevada variância entre as duas amostras válidas, indicando que o desempenho é sensível à qualidade da dispersão dos NTCs no filme. O aumento progressivo de sensibilidade com a concentração de f-NTCPM no filme confirma que o aumento da quantidade de nanotubos no revestimento de FM é o fator determinante para a transdução do estímulo em variação elétrica.

Os testes de molhabilidade por ângulo de contato indicaram transição progressiva para superfícies hidrofílicas com a nanoestruturação: de $89,87 \pm 0,91^\circ$ para o ABS puro (predominantemente hidrofóbico) a $57,59 \pm 0,92^\circ$ para n-ABS, $45,58 \pm 1,33^\circ$ para n-ABS/FM, com variação não linear nas amostras com f-NTCPM no filme ($72,23 \pm 3,83^\circ$ em n-ABS/n1-FM; $62,52 \pm 2,64^\circ$ em n-ABS/n2-FM; $52,97 \pm 0,62^\circ$ em n-ABS/n3-FM). A redução global do ângulo de contato está associada aos grupos hidroxila da fécula de mandioca e à funcionalização com ácido carboxílico dos NTCs, que aumentam a afinidade com moléculas de água, o que também contribui para o mecanismo de resposta dos sensores.

De forma geral, os resultados demonstram que a estratégia de nanoestruturação superficial do substrato impresso em 3D, combinada ao revestimento com filmes de fécula de mandioca nanoestruturados com f-NTCPM, permite aprimorar a sensibilidade do sensor à umidade do solo com o aumento da concentração de nanotubos na camada ativa. A arquitetura desenvolvida é de baixo custo, dispensa processos químicos de fabricação de substratos convencionais e é compatível com integração a plataformas IoT.

5.1 Trabalhos futuros

Como perspectivas futuras, é possível: melhorar o design do dispositivo, para evitar ou reduzir a entrada de água na capa e introduzir um elemento sensor de referência para garantir a resposta apenas à umidade; ampliar o número de amostras por grupo, especialmente para n-ABS/n2-FM e n-ABS/n3-FM, para reduzir a incerteza das estimativas de sensibilidade; investigar concentrações de f-NTCPM superiores a 3% no filme, avaliando até que percentual há melhora na resposta da camada ativa; avaliar a seletividade dos sensores em relação a outros analitos de interesse agrícola, como pH, temperatura e macronutrientes (N, P, K), por meio do uso de NTCs com diferentes funcionalizações; realizar testes em campo com diferentes tipos de solo, para avaliar a estabilidade do sinal e a necessidade de recalibração em condições reais de monitoramento; e investigar a durabilidade e a estabilidade do filme de fécula de mandioca em condições de temperatura e umidade variáveis, visando ao desenvolvimento de uma versão encapsulada e robusta do dispositivo.

6 REFERÊNCIAS

ABDEL-KARIM, R.; REDA, Y.; ABDEL-FATTAH, A. **Review — Nanostructured Materials-Based Nanosensors.** *Journal of The Electrochemical Society*, v. 167, p. 037554, 2020.

ABDELMONEIM, A. A. et al. **Calibration of low-cost capacitive soil moisture sensors for irrigation management applications.** *Sensors*, v. 25, n. 2, p. 343, 2025. DOI: 10.3390/s25020343.

AJAYAN, P. M.; TOUR, J. M. **Materials science: nanotube composites.** *Nature*, v. 447, p. 1066, 2007.

ALCÁZAR-ALAY, S. C; MEIRELES, M. A. A. **Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources.** *Food Science and Technology*, v. 35, 2015.

ALOSIME, E. M. **A review on surface functionalization of carbon nanotubes: methods and applications.** *Discover Nano*, v. 18, n. 12, 2023.

ASSAD, E. D; ASSAD, M. L. L. **Mudanças do clima e agropecuária: impactos, mitigação e adaptação. Desafios e oportunidades.** *Estudos Avançados, São Paulo*, v. 38, n. 112, 2024. ISSN 1806-9592. DOI: 10.1590/s0103-4014.202438112.015. DOI: <https://doi.org/10.1590/s0103-4014.202438112.015>.

BAIG, N; KAMMAKAKAM, I; FALATHA, W. **Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges.** *Materials Advances*, v. 2, p. 1821–1871, 2021.

BARANWAL, J. et al. **Electrochemical sensors and their applications: a review.** *Chemosensors*, v. 10, n. 9, p. 363, 2022. DOI: 10.3390/chemosensors10090363.

BAUHOFER, W.; KOVACS, J. Z. **A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites.** *Composites Science and Technology*, v. 69, n. 10, p. 1486–1498, 2009.

BIKULČIUS, G.; IGNATJEV, I.; RUČINSKIENĖ, A. **Rapid method to determine suitability of ABS plastics for metallization.** *Transactions of the IMF*, v. 92, n. 1, p. 47–51, 2014.

BROWNE, M. P.; NOVOTNÝ, F.; SOFER, Z.; PUMERA, M. **3D printed graphene electrodes' electrochemical activation.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, n. 6, p. 6136–6145, 2019.

CARNEIRO, S. V. et al. **Recent advances in nanostructured materials: A look at the applications in optical chemical sensing.** *Materials Today Nano*, v. 22, p. 100345, 2023.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. **Wettability of porous surfaces.** *Transactions of the Faraday Society, London*, v. 40, p. 546-551, 1944. DOI: 10.1039/tf94444000546.

CAVALCANTE, D. M. et al. **Effects of rehabilitation strategies on soil aggregation, C and N distribution and carbon management index in coffee cultivation in extracted soil.** *Ecological Indicators*, v. 107, p. 105668, 2019.

CAVALCANTE, D. M.; SILVA, I. R. da; OLIVEIRA, T. S. de. **Soil quality indicators for monitoring the short-term effects of mined soil rehabilitation strategies for bauxite.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 47, p. e0220126, 2023.

CHALISE, R. et al. **A low-cost goniometer for contact angle measurements using drop image analysis: Development and validation.** *AIP Advances*, v. 13, n. 8, p. 085123, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0164668>.

CHAMORRO, A. F.; PALENCIA, M.; LERMA, T. A. **Physicochemical characterization and properties of cassava starch: a review.** *Polymers*, Basel, v. 17, n. 12, p. 1663, 2025. DOI: 10.3390/polym17121663.

CHATZICHRISTOS, A.; HASSAN, J. **Current Understanding of Water Properties inside Carbon Nanotubes.** *Nanomaterials*, v. 12, n. 1, p. 174, 2022.

CHERUBIN, Maurício; CARVALHO, Martha Lustosa; RODRIGUES, Marcos. **Soil Health Assessment: Indicators, Methodologies and Indices.** [S. l.: s. n.], 2024.

COBOS, D. R.; CHAMBERS, C. **Calibrating ECH₂O Soil Moisture Sensors.** Decagon Application Note, 2010.

COSTANZO, Carmelina et al. **Promoting precision surface irrigation through hydrodynamic modelling and microtopographic survey.** *Agricultural Water Management*, v. 301, p. 108950, 2024. DOI: 10.1016/j.agwat.2024.108950.

COTRIM, C. C. et al. **Qualidade do solo: Relevância e uso de indicadores para o monitoramento.** *Revista Brasileira de Agrotecnologia*, v. 13, n. 2, p. 46–65, 2022.

DEY, A. **Semiconductor metal oxide gas sensors: A review.** *Materials Science and Engineering: B*, v. 229, p. 206–217, 2018.

DING, S. et al. **Fast-speed, highly sensitive, flexible humidity sensors based on a printable composite of carbon nanotubes and hydrophilic polymers.** *Langmuir*, v. 39, n. 4, p. 1474–1481, 2023. DOI: 10.1021/acs.langmuir.2c02827.

DRESSELHAUS, M. S. et al. **Raman spectroscopy of carbon nanotubes.** *Physics Reports*, v. 409, n. 2, p. 47–99, 2005.

DU, J. et al. **A highly sensitive humidity sensor based on a PANI/MWCNTs 3D needle-like network.** *Moore and More*, Springer Nature, v. 3, n. 4, 2026. DOI: 10.1007/s44275-026-00044-9.

DUL, S.; FAMBRI, L.; PEGORETTI, A. **Fused deposition modelling with ABS–graphene nanocomposites.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 85, p. 181–191, 2016. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.03.013.

Duque, N. P. A. et al. **Tuning Electrical Properties of Composite Biopolymer Based on Starch and Layered Double Hydroxides.** *MRS Advances*, V. 10, n. 6, p. 753-761, 2025. DOI: 10.1557/s43580-025-01177-z.

DUTY, C. et al. **What does the world need from the Additive Manufacturing research community.** *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, v. 139, n. 1, p. 010305, 2017.

FARAHANI, H.; WAGIRAN, R.; HAMIDON, M. N. **Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review.** *Sensors*, v. 14, n. 5, p. 7881–7939, 2014.

FERRARI, A. C. et al. **Raman spectrum of graphene and graphene layers.** *Physical Review Letters*, v. 97, p. 187401, 2006. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.

FERREIRA, L. et al. **Buckypaper-Based Nanostructured Sensor for Port Wine Analysis.** *Sensors*, v. 22, p. 9732, 2022.

GONZÁLEZ, C. M; et al. **Development and Characterization of Edible Films Based on Cassava Starch Modified by Corona Treatment.** *Foods*, v. 13, n. 3, art. 468, 2024. DOI: 10.3390/foods13030468.

HSIEH, C.-F. et al. **Structure, properties, and potential applications of waxy tapioca starches — A review.** *Trends in Food Science & Technology*, v. 83, p. 225–234, 2019.

IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon.** *Nature*, v. 354, p. 56–58, 1991.

JANATA, J. **Principles of Chemical Sensors.** 2. ed. New York: Springer, 2009.

JOBLING, S. **Improving starch for food and industrial applications.** *Current Opinion in Plant Biology*, v. 7, n. 2, p. 210–218, 2004.

JORIO, A. et al. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems.** Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

JU, Wenqing. **Multiplexed Carbon Nanotube Sensing Film for Smart Soil Application.** 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – University of Washington, Washington, 2019.

JUNG, D.; HAN, M.; LEE, G. S. **Humidity-sensing characteristics of multi-walled carbon nanotube sheet.** *Materials Letters*, v. 122, p. 281–284, 2014. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.02.049

KAMYSHNY, A.; MAGDASSI, S. **Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics.** *Chemical Society Reviews*, v. 48, n. 6, p. 1712–1740, 2019.

KAMYSHNY, A.; MAGDASSI, S. **Conductive nanomaterials in printed electronics.** *Israel Journal of Chemistry*, 2025. DOI: 10.1002/ijch.202512002.

KANOUN, O. et al. **Review on Conductive Polymer/CNTs Nanocomposites Based Flexible and Stretchable Strain and Pressure Sensors.** *Sensors*, v. 21, p. 341, 2021.

KARIMI, A.; RAHMATABADI, D.; BAGHANI, M. **Various FDM Mechanisms Used in the Fabrication of Continuous-Fiber Reinforced Composites: A Review.** *Polymers* **2024**, v. 16, n. 831. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16060831>

KIM, D. Y. et al. **Water adsorption behavior on a highly dense single-walled carbon nanotube film with an enhanced interstitial space.** *ACS Omega*, v. 6, n. 10, p. 6713–6720, 2021. DOI: 10.1021/acsomega.0c06302.

KU, C.-A.; CHUNG, C.-K. **Recent advances of humidity sensors for various applications: a review.** *Sensors*, v. 23, n. 4, p. 2328, 2023. DOI: 10.3390/s23042328.

KUMAR, A. A.; KUMAR, S. K. N.; FERNANDEZ, R. E. **Real Time Sensing of Soil Potassium Levels Using Zinc Oxide-Multiwall Carbon Nanotube-Based Sensors.** *IEEE Transactions on NanoBioscience*, v. 20, n. 1, p. 50–56, 2021.

KUMAR, M.; ANDO, Y. **Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 10, n. 6, p. 3739–3758, 2010.

LEKAKIS, E. H.; ANTONOPOULOS, V. Z. **Modeling the influence of soil hydraulic and sorptivity on surface irrigation.** *Agricultural Water Management*, v. 161, p. 34–42, 2015.

LI, D. et al. **Design and optimization of interdigital capacitive humidity sensor with highly sensitive and dynamic response time.** *Applied Sciences*, v. 12, n. 23, p. 12362, 2022. DOI: 10.3390/app122312362.

LI, C. et al. **A flexible tissue–carbon nanocoil–carbon nanotube-based humidity sensor with high performance and durability.** *Nanoscale*, v. 14, n. 18, p. 7025–7038, 2022. DOI: 10.1039/d2nr00027j.

LICHT, G.; LICHT, S. **Carbon nanotube production pathways: a review of chemical vapor deposition and electrochemical CO₂ conversion, such as C2CNT.** *Crystals*, v. 15, n. 10, p. 887, 2025. DOI: 10.3390/cryst15100887.

LLOBET, E. **Gas sensors using carbon nanomaterials: A review.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 179, p. 32–45, 2013.

LUO, S.-X. L.; SWAGER, T. M. **Chemiresistive sensing with functionalized carbon nanotubes.** *Nature Reviews Methods Primers*, v. 3, p. 73, 2023. DOI: 10.1038/s43586-023-00255-6.

MARQUARDT, D. W. **An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters.** *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, v. 11, n. 2, p. 431–441, 1963.

MONTES, L. F. et al. **Hydration and Water Vapor Transport in Films Based on Cassava Starch Reinforced with Topinambur Fiber (*Helianthus tuberosus*).** *Fibers*, v. 13, n. 10, p. 141, 2025. DOI: 10.3390/fib13100141.

MOO-HUCHIN, V. M.; et al. **Characterisation, in vitro digestibility and expected glycemic index of commercial starches as uncooked ingredients.** *International Journal of Food Science and Technology*, 2017. Disponível em versão aberta via PMC.

MUDALIGE, Anoma; PEMBERTON, Jeanne E. **Raman spectroscopy of glycerol/D2O solutions.** *Vibrational Spectroscopy*, Amsterdam, v. 45, n. 1, p. 27-35, 2007. ISSN 0924 - 2031. DOI: 10.1016/j.vibspec.2007.04.002.

MUNIR, A.; ALI, A.; GUL, S. **Three-dimensional printed electrochemical sensors: recent developments and applications.** *Discover Electrochemistry*, v. 1, p. 14, 2024. DOI: 10.1007/s44373-024-00013-7.

NKONGOLO, K. K.; NARENDRULA-KOTHA, R. **Advances in monitoring soil microbial community dynamics and function.** *Journal of Applied Genetics*, v. 61, n. 2, p. 249–263, 2020.

OLIVEIRA, Arthur. **O clima em 2025 e 2026: observações sobre impactos hidrológicos nos reservatórios e no planejamento energético.** *Energy Channel Brasil*, 27 maio 2025. Disponível em: <https://www.energychannel-br.co/post/o-clima-em-2025-e-2026-observa%C3%A7%C3%B5es-sobre-impactos-hidrol%C3%B3gicosnosreservat%C3%B3rios-e-no-planejamento> . Acesso em: 03 abr. 2026.

OLENYCH, I. B. et al. **Multi-walled carbon nanotube network on porous silicon for humidity sensing.** *Journal of Physical Studies*, v. 28, n. 2, art. 2801, 2024. DOI: 10.30970/jps.28.2801.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). **Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil.** ONU Brasil, 2015. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 24 mar. 2026, às 17h35.

OYA, T. et al. **Simple moisture sensing element using carbon nanotube composite paper.** *Chemosensors*, v. 13, n. 10, art. 373, 2025. DOI: 10.3390/chemosensors13100373.

PARVIN, N. et al. **Unlocking the Future: Carbon Nanotubes as Pioneers in Sensing Technologies.** *Chemosensors*, Basel, v. 13, n. 7, p. 225, 2025. DOI: 10.3390/chemosensors13070225.

PENG, Hsuan-Yi; YEH, Kuan-Yu; LIU, Bang-Yan; CHEN, Li-Jen. **Defining hydrophilicity and hydrophobicity through advancing contact angles and wetting transitions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. 708, p. 139801, 2026. ISSN 0021-9797. DOI: 10.1016/j.jcis.2025.139801.

PEREIRA, W. F. et al. **Environmental monitoring in a poultry farm using an instrument developed with the internet of things concept.** *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 170, p. 105257, 2020.

PISCANEC, S. et al. **Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite.** *Physical Review Letters*, v. 93, p. 185503, 2004. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.185503.

PUMERA, M. et al. **Electrochemistry of graphene and related materials**. *Chemical Reviews*, v. 117, n. 20, p. 13295–13357, 2017.

QUARESMA, L. J. B. et al. **Anisotropic piezoresistive response of 3D-printed pressure sensor based on ABS/MWCNT nanocomposite**. *Scientific Reports*, v. 14, p. 25297, 2024. DOI: 10.1038/s41598-024-76028-2.

RASHID, S. et al. **Cassava starch nanocomposite films reinforced with nanocellulose: a review on properties and applications**. *Polymer Science Series A*, 2023. DOI: 10.1515/psr-2022-0014.

RASHWAN, Ahmed K.; et al. **Plant starch extraction, modification, and green applications: a review**. *Environmental Chemistry Letters*, v. 22, n. 5, p. 2483-2530, 2024. DOI: 10.1007/s10311-024-01753-z.

REIS, M. A. L. et al. **Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling**. *AIP Advances*, v. 8, p. 055185, 2018. DOI: 10.1063/1.5018745.

REN, X. **Recent advances in graphene-based electrochemical biosensors**. *Sensors*, v. 25, n. 7, p. 1993, 2025. DOI: 10.3390/s25071993.

RIBEIRO, B. et al. **Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: A review**. *Polímeros*, v. 27, n. 3, p. 247-255, 2017.

ROBINSON, D. A. et al. **Soil moisture measurement for ecological and hydrological watershed-scale observatories: a review**. *Vadose Zone Journal*, v. 7, n. 1, p. 358–389, 2008.

ROSAS, L. S. et al. **Filmes de amido de mandioca reforçados com nanocelulose e adição de óleo de buriti**. *Revista Colombiana de Química*, v. 52, n. 3, p. 53–62, 2023. DOI: <https://doi.org/10.18273/revion.v36n3-2023005>.

SAITO, R. et al. **First and Second-Order Resonance Raman Process in Graphite and Single Wall Carbon Nanotubes**. *Jpn J. Appl. Phys*, v. 41, p. 4878–4882, 2002.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.

SANTOS, L. J. S. et al. **3D-printed metal-free thermal sensor based on PLA coated with PLA/CNTs nanocomposite ink**. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 384, p. 116279, 2025.

SANTOS, A. R.; VIANA, J. C. **The development of a flexible humidity sensor using MWCNT/PVA thin films**. *Nanomaterials*, v. 14, n. 20, art. 1653, 2024. DOI: 10.3390/nano14201653.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. **Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures**. *Analytical Chemistry*, v. 36, n. 8, p. 1627–1639, 1964.

SCHMIDT, V. C. R. et al. **Effect of the degree of acetylation, plasticizer concentration and relative humidity on cassava starch films properties.** Food Science and Technology, v. 39, n. 2, p. 491–499, 2019.

SCHWAMBACK, D. et al. **Automated Low-Cost Soil Moisture Sensors: Trade-Off between Cost and Accuracy.** Sensors, v. 23, n. 5, p. 2451, 2023.

SILVA, E. C.; ESPEJO, M. M. dos S. B. **Adoção da Internet das Coisas (IoT) na agropecuária: uma revisão sistemática sobre as possibilidades de adoção no ambiente produtivo rural brasileiro.** Interações (Campo Grande), v. 25, n. 4, p. e2544024, 2024.

SILVA, Robson Rigão da; SARTORI, Maria da Graça Barros; WOLLMANN, Cássio Arthur. **A precipitação pluviométrica e seus impactos no desenvolvimento e produtividade da soja.** Revista do Departamento de Geografia, São Paulo, v. 27, 2014. DOI: <https://doi.org/10.11606/rdg.v27i0.510>.

SINGAN, G.; CHIANG, L. K. **The relationship between absorbency and density of bioplastic film made from hydrolyzed starch.** In: AIP Conference Proceedings. 2017. DOI: 10.1063/1.5010575.

SNOW, E. S. et al. **Chemical detection with a single-walled carbon nanotube capacitor.** Science, v. 307, n. 5717, p. 1942–1945, 2005.

SONKAR, P. K.; NARVDESHWAR; GUPTA, P. K. **Characteristics of carbon nanotubes and their nanocomposites.** In: THOMAS, S.; KALARIKKAL, N.; ABRAHAM, A. R. (org.). Fundamentals and Properties of Multifunctional Nanomaterials. [S. l.]: Elsevier, 2021. p. 99–118.

SOUSSI, A. et al. **Smart sensors and smart data for precision agriculture: a review.** Sensors, v. 24, n. 8, p. 2647, 2024. DOI: 10.3390/s24082647.

VIEIRA, E.F.; et al. **Hydrophobicity Strategies of Starch-Based Films: Recent Advances and Perspectives.** Polymers, v. 18, n. 4, art. 490, 2026.

SPERANZA, G. **Carbon nanomaterials: synthesis, functionalization and sensing applications.** Nanomaterials, v. 11, n. 4, p. 967, 2021.

SPITALSKY, Z. et al. **Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties.** Progress in Polymer Science, v. 35, n. 3, p. 357–401, 2010.

STALDER, A. F. et al. **Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Amsterdam, v. 364, n. 1-3, p. 72-81, 2010. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.04.040.

SUKKAEW, Wanpichit et al. **Response of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) to calcium and potassium in a humid tropical upland loamy sand soil.** Annals of Agricultural Sciences, v. 67, p. 204–210, 2022.

TANG, R. et al. **Carbon Nanotube-Based Chemiresistive Sensors**. *Sensors*, v. 17, n. 882, p. 1–16, 2017.

TYMPA, L. et al. **Do microplastics enter our food chain via root vegetables. A Raman based spectroscopic study on Raphanus sativus**. *Materials*, v. 14, p. 2329, 2021.

UTHPALA, T. G. G.; WANNIARACHCHI, Piyumi Chathurangi; NIKAGOLLA, Dinusha Nayomi. **Cassava: A Potential Food Source for Value-added Product Developments in Sri Lanka**. In: *Advances in Agricultural and Life Sciences*. Zittau: Weser Books, 2023. v. 7, cap. 4, p. 55–78.

VARSHNEY, Sudeep et al. **A review on the recent developments in the materials used for sensors**. *Materials Today: Proceedings*, v. 62, n. 12, p. 6679–6683, 2022.

VERMA, Chandrabhan et al. **3D Nanomaterials: The future of industrial, biological, and environmental applications**. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 156, p. 111163, 2023.

VERMA, Ruchi et al. **Cassava processing and its food application: A review**. *The Pharma Innovation Journal*, v. 11, n. 5S, p. 415–422, 2022.

VICENTINI, F. C. et al. **Starch-Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review**. *Biomedical Materials & Devices*, [S. l.], v. 1, p. 319–338, 2023. DOI: 10.1007/s44174-022-00012-5.

WANG, F.; SWAGER, T. M. **Diverse Chemiresistors Based upon Covalently Modified Multiwalled Carbon Nanotubes**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, p. 11181–11193, 2011.

WANG, X. et al. **Carbon nanotube film based flexible bi-directional strain sensor for large deformation**. *Materials Letters*, v. 260, p. 126959, 2020. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126959.

WAWRZYNIAK, J. **Advancements in improving selectivity of metal oxide semiconductor gas sensors opening new perspectives for their application in food industry**. *Sensors*, v. 23, n. 23, p. 9548, 2023. DOI: 10.3390/s23239548.

WAWRZYNEK, Emma; BAUMBAUER, Carol; ARIAS, Ana Claudia. **Characterization and Comparison of Biodegradable Printed Capacitive Humidity Sensors**. *Sensors*, v. 21, n. 19, art. 6557, 2021. DOI: 10.3390/s21196557.

WENZEL, Robert N. **Resistance of solid surfaces to wetting by water**. *Industrial and Engineering Chemistry*, Washington, DC, v. 28, n. 8, p. 988-994, ago. 1936. DOI: 10.1021/ie50320a024. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.

XIE, F. **Natural Polymer Starch-Based Materials for Flexible Electronic Sensor Development: A Review of Recent Progress**. *Carbohydrate Polymers*, v. 337, 122116, 2024. DOI: 10.1016/j.carbpol.2024.122116.

YADAV, P.; SAHAI, A.; SHARMA, R. S. **Strength and Surface Characteristics of FDM-Based 3D Printed PLA Parts for Multiple Infill Design Patterns**. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series C*, v. 102, n. 1, p. 197–207, 2021.

YANG, H. et al. **A humidity sensor based on interdigitated electrode structures using silicone as the sensitive layer.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 265, p. 407–413, 2018.

YIM, Y.-J. et al. **Carbon nanotube/polymer composites for functional applications.** *Polymers*, v. 17, n. 1, p. 119, 2025. DOI: 10.3390/polym17010119.

YU, Haihu et al. **Layer-by-Layer assembly and humidity sensitive behavior of poly(ethyleneimine)/multiwall carbon nanotube composite films.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 119, n. 2, p. 512–515, 2006. DOI: 10.1016/j.snb.2005.12.048.

YU, X. et al. **Carbon nanotubes for optimizing response stability and speed of acrylate hybrid copolymers humidity sensor.** *Polymer Composites*, v. 45, p. 10516–10526, 2024.

ZHANG, Z. et al. **Advances in Monte Carlo method for simulating the electrical percolation behavior of conductive polymer composites with a carbon-based filling.** *Polymers*, v. 16, n. 4, p. 545, 2024. DOI: 10.3390/polym16040545.

ZHANG, K; ZOU, J; ZHANG, Q. **Roles of inter-SWCNT junctions in resistive humidity response.** *Nanotechnology*, v. 26, n. 45, art. 455501, 2015. DOI: 10.1088/0957-4484/26/45/455501.

ZHAO, B. et al. **Printed carbon nanotube-based humidity sensors deployable on surfaces of widely varying curvatures.** *ACS Applied Nano Materials*, v. 6, n. 2, p. 1459–1474, 2023.

ZOTTI, A. et al. **Fused deposition modeling of polymer composites: development, properties and applications.** *Polymers*, v. 17, n. 8, p. 1054, 2025. DOI: 10.3390/polym17081054.

ZRIBI, Anis; FORTIN, Jeffrey. **Functional Thin Films and Nanostructures for Sensors.** Nova York: Springer, 2009.

APÊNDICE A – DADOS COMPLEMENTARES

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

A.1 Esta seção apresenta os dados suplementares da caracterização vibracional.

A.1.1 Espectroscopia Raman

Tabela 3- Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do FM-Glicerol com $r^2 = 0.95032811$.

Modo	Intensidade (u.a)	Deslocamento Raman (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
1	575,33016	920,31155	18,52445
2	375,2296	936,37279	10,55288
3	813,90033	1046,69491	29,33865
4	704,0591	1078,77488	27,1405
5	766,15466	1111,8014	33,57573
6	498,37746	1333,94489	33,25581
7	305,7787	1384,04076	38,41269
8	747,71661	1459,81665	19,75448
9	628,59099	2885,36457	29,06087
10	322,29652	2905,92721	26,97377

Fonte: Própria.

Tabela 4 - Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do ABS com $r^2 = 0,98335719$.

Modo	Intensidade (u.a)	Deslocamento Raman (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
1	21,76792	964,15529	27,59033
2	74,8964	989,34706	5,93834
3	1227,57896	1001,46993	4,65666
4	260,49226	1031,97991	8,77648
5	58,68947	1155,97243	6,57856
6	75,83131	1182,61361	9,03219
7	95,86119	1197,98084	18,17342
8	18,96006	1278,63652	1776,37141
9	87,14024	1448,21458	17,24283
10	71,58717	1583,37086	5,85813
11	192,91981	1602,43367	8,40542
12	43,877	1729,6408	16,24157
13	57,63633	2844,21002	14,67371
14	44,39552	2877,90703	37,52626
15	144,50453	2915,82194	47,98744
16	113,16924	2948,13459	23,34198
17	34,50487	2977,55301	9,39478
18	19,63179	2985,91639	4,48781
19	47,13516	3001,66615	32,90738
20	34,15401	3034,84339	13,06061
21	178,64631	3057,97029	24,5835

Fonte: Própria.

Tabela 5 - Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do NTCs com $r^2 = 0,91009884$.

Modo	Intensidade (u.a)	Deslocamento Raman (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
1	10,44326	1128,35476	30,71069
2	9,15374	1183,9164	40,34282
3	26,70112	1248,77308	49,2531
4	123,21845	1303,97972	46,02101
5	158,38616	1320,33621	37,32018
6	157,67909	1335,95721	38,01427
7	111,67133	1352,3263	48,15315
8	46,83764	1401,09391	52,87457
9	39,2007	1476,3152	58,80375
10	151,0886	1571,86029	54,38312
11	145,73897	1594,16146	37,35022
12	84,05007	1614,93094	31,91413
13	24,54253	2513,24089	150,35288
14	72,55526	2624,56701	84,07288
15	36,65424	2672,47377	31,97914
16	20,58298	2782,9723	78,99302
17	43,25581	2908,46113	175,85733
18	11,70183	3039,21818	65,06397

Fonte: Própria.

Tabela 6 - Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do n-ABS com $r^2 = 0,98673118$.

Modo	Intensidade (u.a)	Deslocamento Raman (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
1	338,42388	1120,93858	32,04833
2	480,95875	1160,56634	56,86672
3	532,64641	1222,86274	72,99435
4	431,93398	1265,3349	30,41733
5	4178,15881	1323,27647	73,15629
6	866,45536	1374,03052	69,23175
7	603,29436	1418,19621	96,48559
8	704,73692	1510,51737	90,48744
9	1358,85618	1558,33586	50,41011
10	1998,51501	1579,13455	39,80327
11	1634,30104	1606,39068	36,0307
12	87,21366	2463,58874	61,96516
13	1006,33031	2630,19657	96,65701
14	979,59744	2649,77724	69,9805
15	100,02848	2838,19932	97,83514
16	273,5934	2902,94197	72,77594

Fonte: Própria.

Tabela 7 - Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do n-ABS/FM com $r^2 = 0,98812729$.

Modo	Intensidade (u.a)	Deslocamento Raman (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
1	265,88259	1141,84033	100,67488
2	80,87839	1220,75016	29,96807
3	127,69376	1271,16641	33,85698
4	1368,44182	1319,71331	47,34861
5	1323,87522	1338,36391	47,2624
6	228,5588	1389,42721	52,97954
7	75,02824	1452,45475	65,59139
8	122,67062	1514,37383	58,79398
9	1011,3974	1572,34172	40,23157
10	916,6369	1595,072	29,90435
11	618,21787	1616,47418	24,99146
12	61,64112	2437,68874	209,66752
13	330,81542	2654,56045	68,31348
14	136,38567	2656,12531	147,59065
15	74,17742	2879,99067	96,1137
16	82,6605	2932,18424	53,87131
17	24,15532	2465,10535	67,77555
18	70,83433	2652,23482	147,56639
19	375,5098	2655,10812	72,60802
20	70,23109	2886,30478	88,54723
21	73,19839	2933,0767	50,62389

Fonte: Própria.

Tabela 8 - Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do n-ABS/n1-FM com $r^2 = 0,99128102$.

Modo	Intensidade (u.a)	Deslocamento Raman (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
1	696,51394	942,09614	150,0255
2	2532,79342	1133,53936	201,38965
3	2773,90726	1255,75705	131,02972
4	13670,1226	1323,43321	70,05597
5	2543,06305	1378,55711	70,58672
6	2289,39236	1423,84751	72,73962
7	2389,44491	1475,93922	70,36059
8	2744,16606	1523,89815	58,43033
9	5001,90215	1559,03117	40,19748
10	6319,34515	1576,40316	36,06406
11	6446,3949	1602,8135	42,61644
12	475,3669	2295,8169	101,37326
13	116,27537	2422,68665	62,86627
14	1620,63439	2627,29373	55,77095
15	1334,20866	2654,56634	49,36159
16	374,03745	2891,75019	60,41167
17	222,70958	2937,55791	40,45262

Fonte: Própria.

Tabela 9 - Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do n-ABS/n2-FM com $r^2 = 0,99486748$.

Modo	Intensidade (u.a)	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)
1	433,92486	1078,58901	64,45466
2	1405,80569	1135,74879	89,951
3	385,99557	1201,1988	107,70419
4	1708,46659	1304,27751	76,79297
5	11841,0171	1329,93296	47,32807
6	420,22737	1349,64599	20,81784
7	2170,20774	1372,67838	98,01659
8	1073,61241	1496,07965	118,3663
9	2601,44999	1565,9004	47,65695
10	5741,90181	1583,50673	33,79858
11	3080,4864	1604,85852	25,46937
12	4013,68299	1618,10212	23,99323
13	226,00687	2462,07313	52,36673
14	202,68594	2557,37365	107,33906
15	2975,73769	2655,17006	88,69673
16	420,11341	2787,04339	130,48565
17	1200,67167	2904,23258	98,267
18	591,26591	2957,39448	114,00926

Fonte: Própria.

Tabela 10- Intensidade, deslocamento e largura à meia altura obtidos da deconvolução do espectro Raman do n-ABS/n3-FM com $r^2 = 0,98920878$.

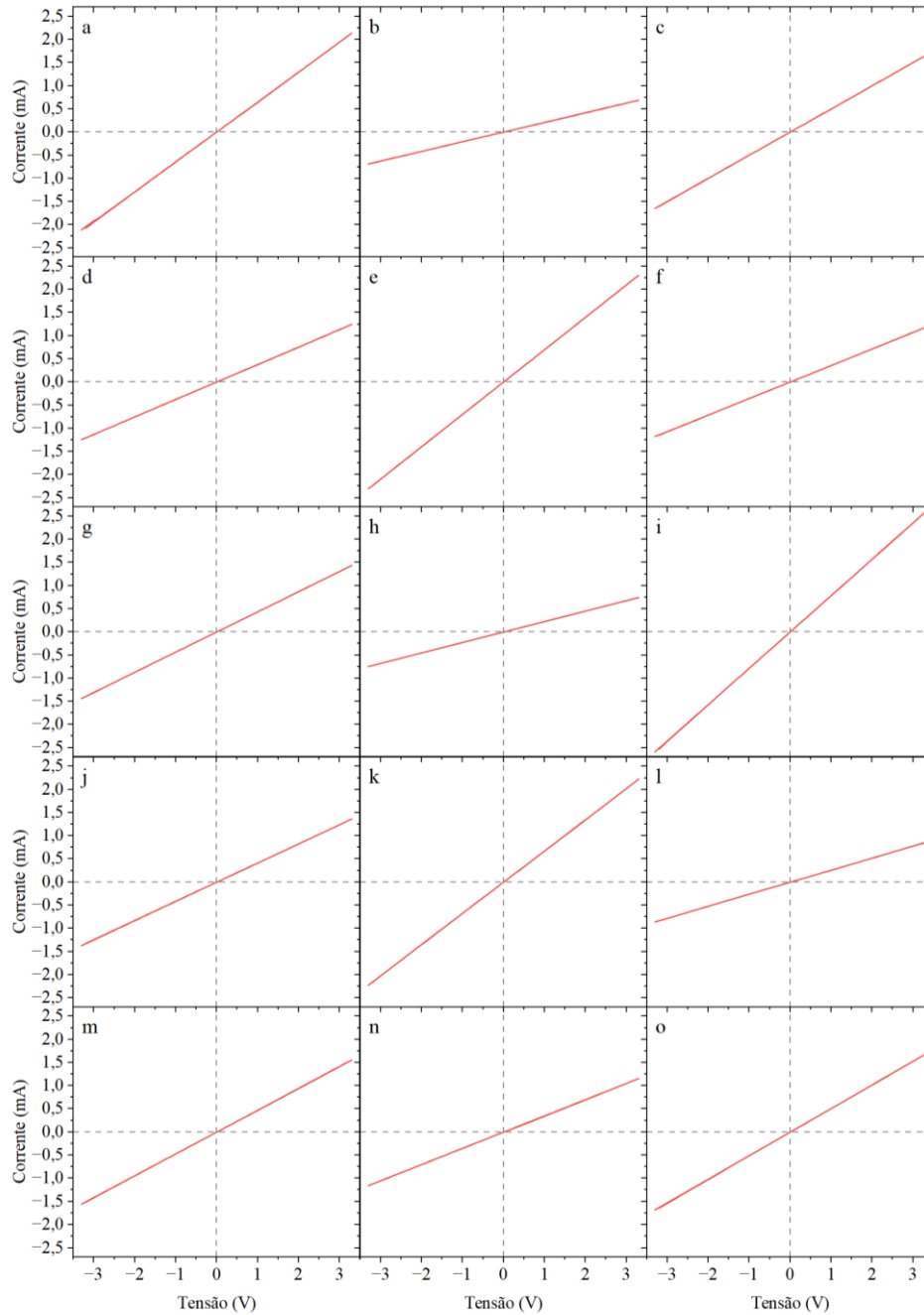
Modo	Intensidade (u.a)	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)
1	311,39166	1143,16454	118,81321
2	61,56203	1228,60053	55,15205
3	76,39699	1285,42423	44,59389
4	597,11916	1322,72463	44,53371
5	699,22111	1340,99501	46,2551
6	195,11176	1390,09513	72,72466
7	62,84954	1482,31897	48,88648
8	122,68768	1537,77462	48,69923
9	539,40449	1576,82091	37,19141
10	485,45994	1600,25732	28,80847
11	373,00559	1621,15487	24,18553
12	31,75056	2496,28061	113,27036
13	49,41959	2634,06121	57,55311
14	143,61256	2667,7297	63,59616
15	35,20848	2900,01823	95,37511
16	107,32911	3032,04254	123,3409
17	34,41811	3122,34062	93,64023
18	21,32689	2510,01542	72,60486
19	111,25568	2650,04394	59,74654
20	71,45175	2675,61268	52,92144
21	25,21561	2892,76992	60,17813
22	108,10114	3034,32666	146,60597
23	22,57799	3132,12373	90,07046

Fonte: Própria.

A.2 Esta seção apresenta os dados suplementares da caracterização elétrica.

A.2.1 Curvas características corrente-tensão

Figura 32 - Curva característica corrente-tensão das amostras de (a) a (c) grupo n-ABS, de (d) a (f) grupo n-ABS/FM, de (g) a (i) grupo n-ABS/n1-FM, de (j) a (l) grupo n-ABS/n2-FM e de (m) a (o) grupo n-ABS/n3-FM.

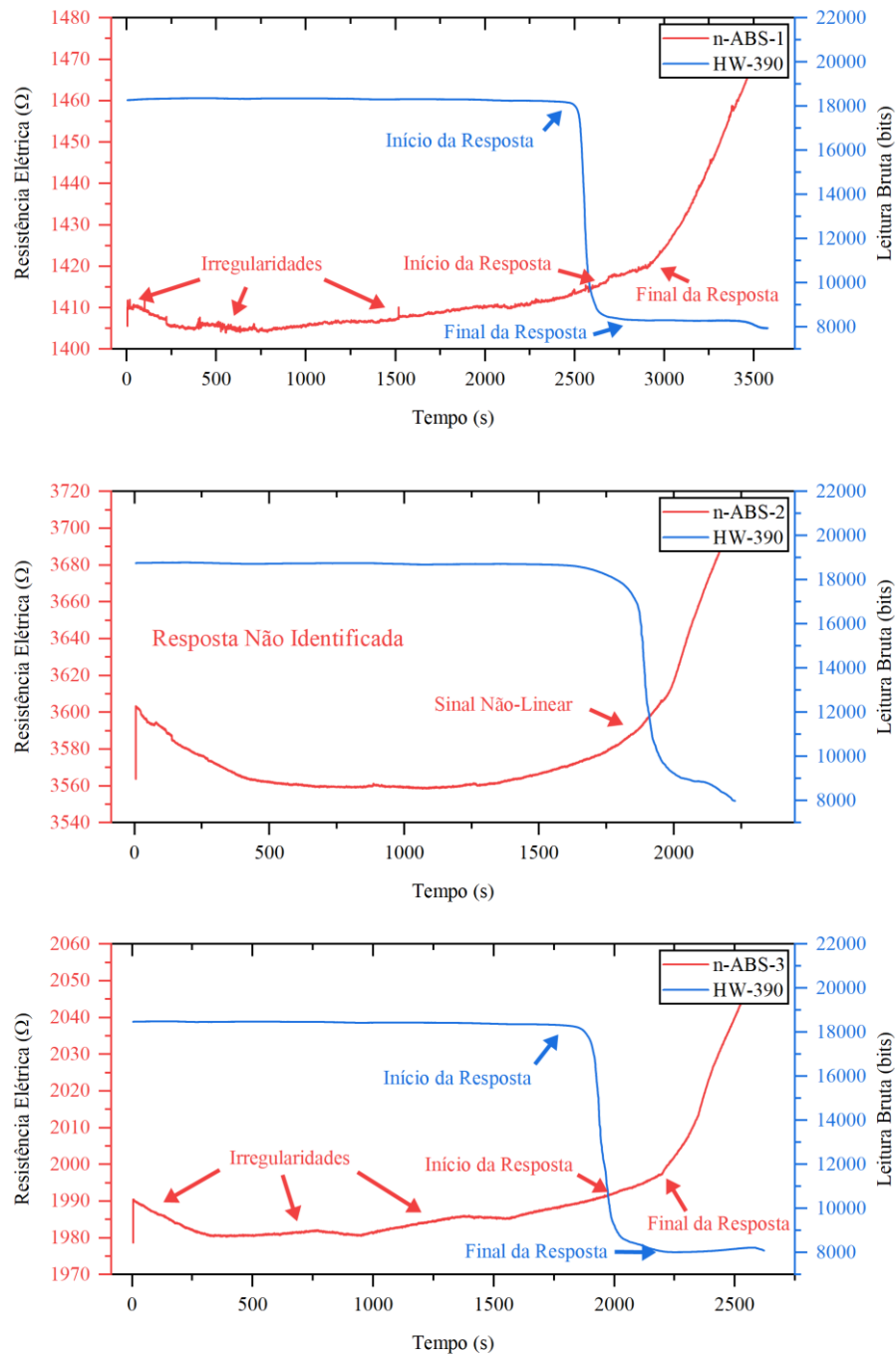


Fonte: Própria.

A.3 Esta seção apresenta os dados suplementares do teste de umidade de solo.

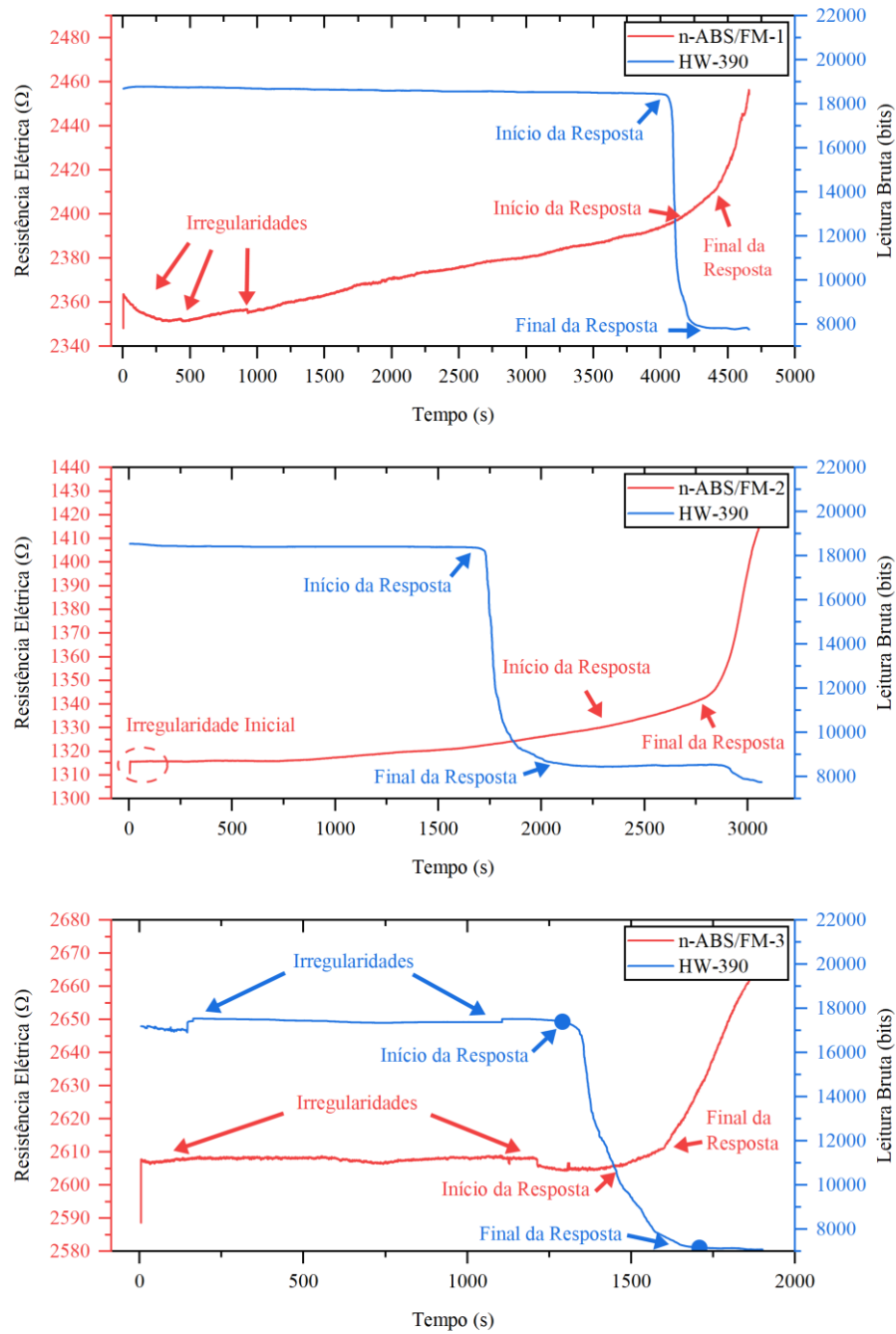
A.3.1 Resposta a umidade

Figura 33 - Dados brutos da resposta a umidade dos sensores nanoestruturados n-ABS e do sensor convencional HW-390.



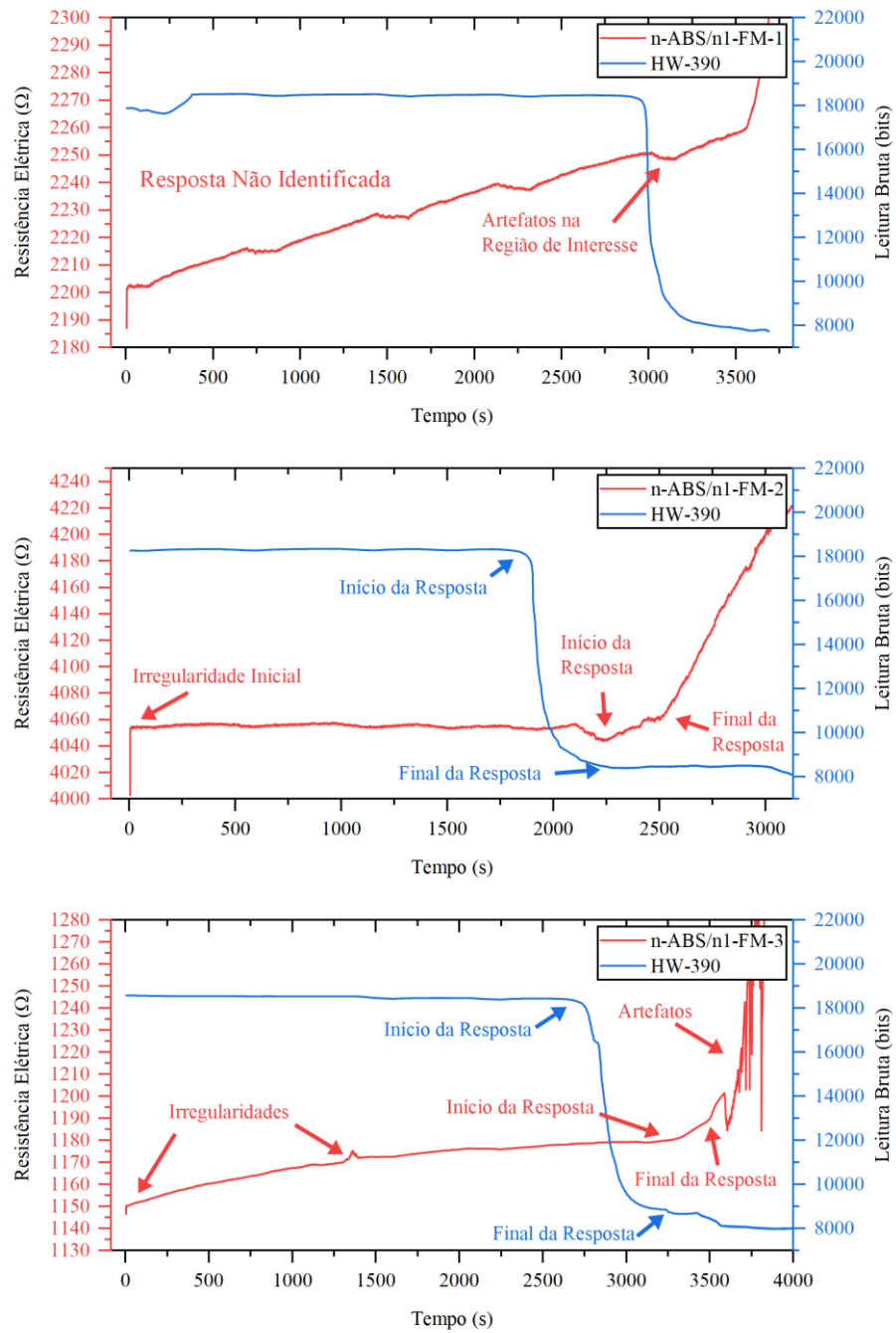
Fonte: Própria.

Figura 34 - Dados brutos da resposta a umidade dos sensores nanoestruturados n-ABS/FM e do sensor convencional HW-390.



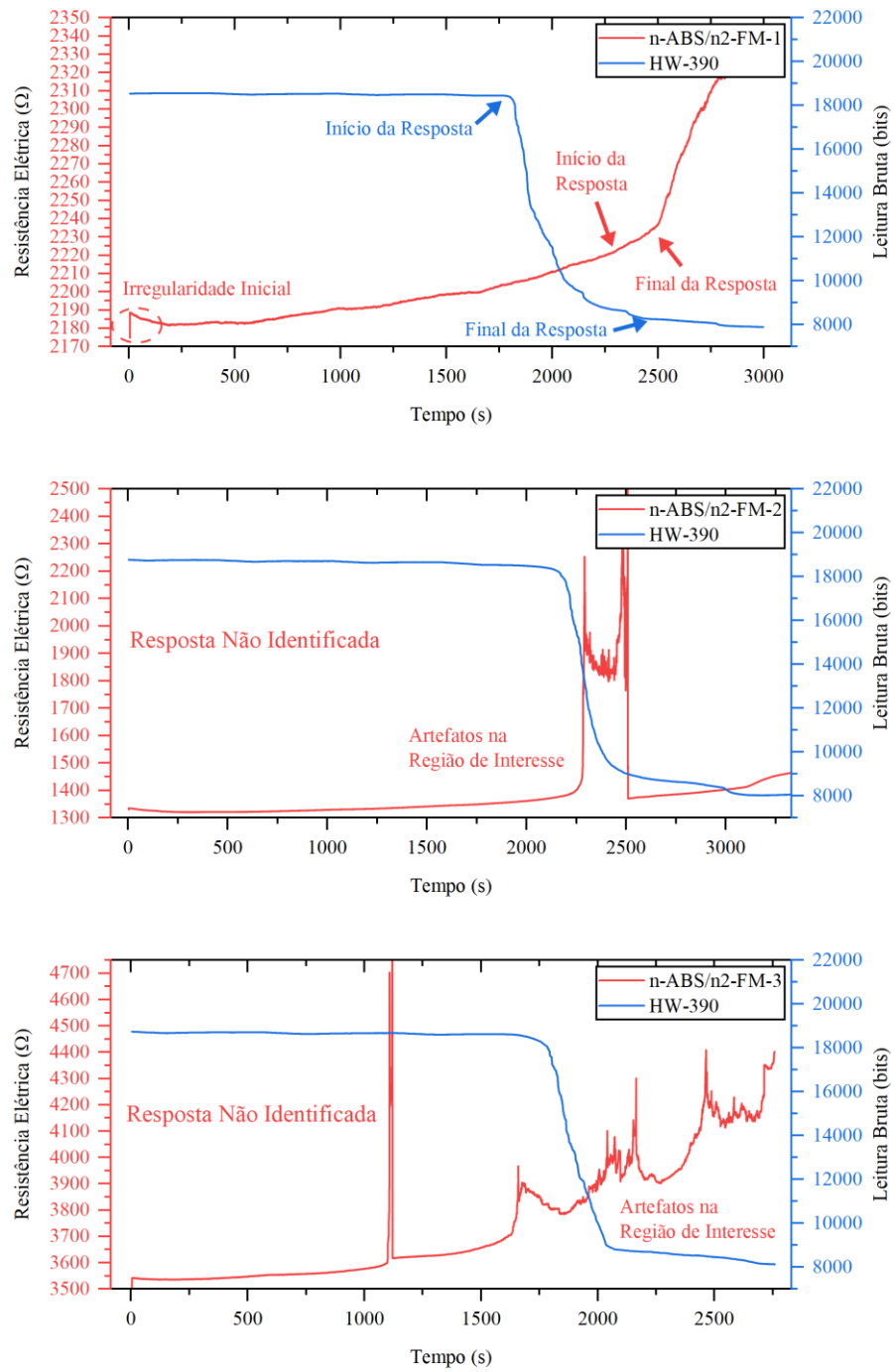
Fonte: Própria.

Figura 35 - Dados brutos da resposta a unidade dos sensores nanoestruturados n-ABS/n1-FM e do sensor convencional HW-390.



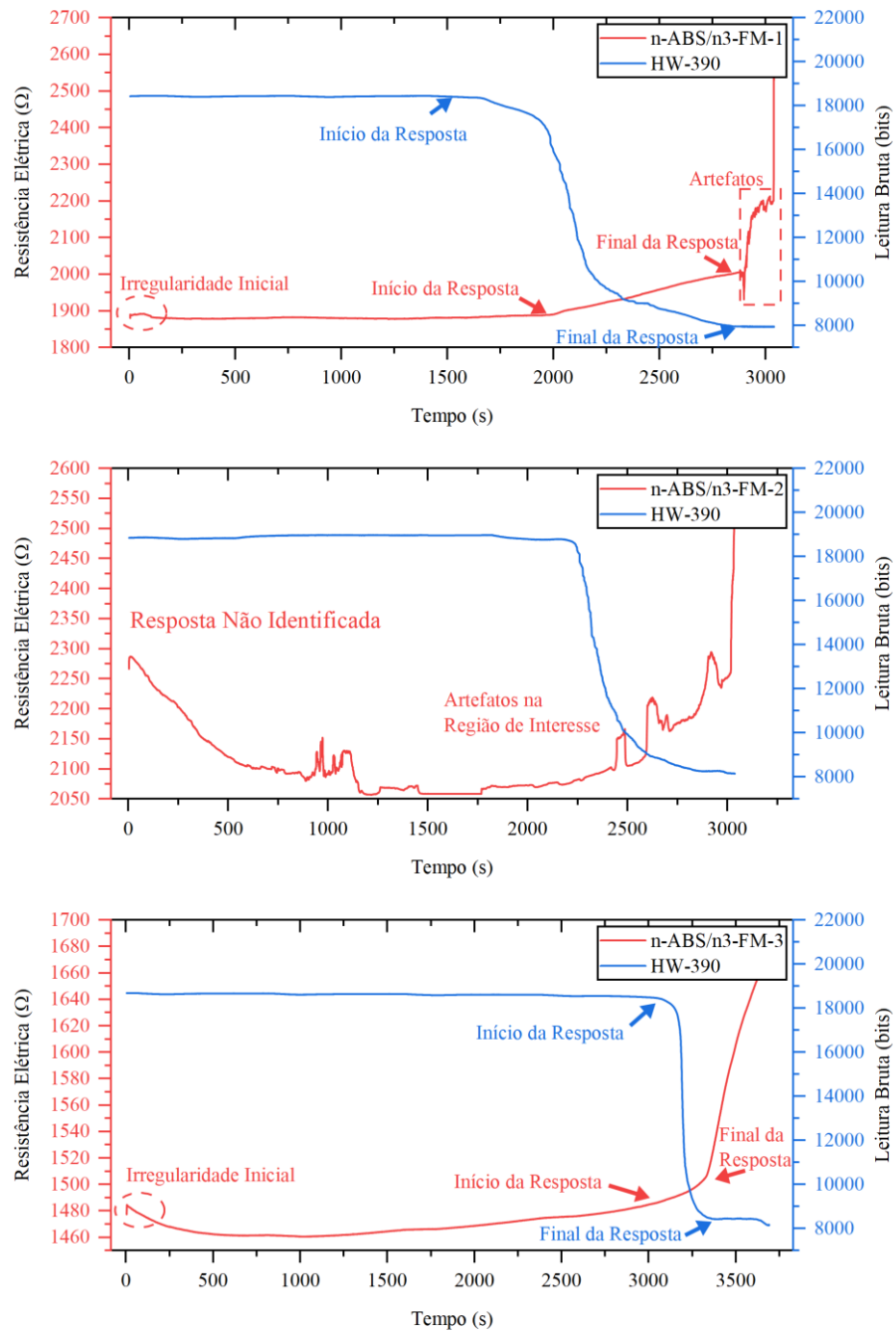
Fonte: Própria.

Figura 36 -Dados brutos da resposta a umidade dos sensores nanoestruturados n-ABS/n2-FM e do sensor convencional HW-390.



Fonte: Própria.

Figura 37 - Dados brutos da resposta a umidade dos sensores nanoestruturados n-ABS/n3-FM e do sensor convencional HW-390.



Fonte: Própria.

A.3.2 Dados do ajuste linear, no intervalo operacional e intervalo de resposta obtidos para todas as amostras.

Tabela 11 - Ajuste linear da resposta dos sensores nanoestruturados em função da umidade.

	U_i	m_1	n_1	m_2	U_1	m_3	U_2	U_f	r^2
n-ABS-1	1,89	0,0002 ± 0,0001	0,1315 ± 0,0012	0,0005 ± 0,0001	27,11 ± 10,02	0,0035 ± 0,0001	80,18 ± 0,7	96,96	0,91436
n-ABS-2					Resposta não identificada				
n-ABS-3	2,70	0,0081 ± 0,0003	0,0609 ± 0,0014	0,1171 ± 0,0007	8,3 ± 0,16	0,0462 ± 0,0027	60,12 ± 0,8	90,17	0,99355
n-ABS/FM-1	7,84	0,0009 ± 0	0,1016 ± 0,0011	0,0051 ± 0,0002	70,84 ± 0,41	0,012 ± 0,0001	83,44 ± 0,18	97,44	0,9952
n-ABS/FM-2	2,28	0,0014 ± 0	0,0644 ± 0,0007	0,01 ± 0,0001	77,05 ± 0,11	0,0401 ± 0,0006	91,5 ± 0,03	94,31	0,99688
n-ABS/FM-3	6,84	0,0019 ± 0,0002	0,0567 ± 0,0018	0,0007 ± 0,0001	16,99 ± 1,55	0,0048 ± 0,0001	37,55 ± 0,31	54,72	0,98584
n-ABS/n1-FM-1					Resposta não identificada				
n-ABS/n1-FM-2	4,11	0,0003 ± 0,0001	0,1115 ± 0,0014	0,0022 ± 0	29,11 ± 1,28	0,037 ± 0,0015	83,49 ± 0,08	86,08	0,97864
n-ABS/n1-FM-3	0,90	0,0178 ± 0,0001	0,0283 ± 0,0013	0,0046 ± 0,0003	24,47 ± 0,34	0,0066 ± 0,0002	43,69 ± 2,36	69,69	0,99234
n-ABS/n2-FM-1	1,93	0,0062 ± 0,0001	0,0686 ± 0,0015	0,0025 ± 0,0001	28,22 ± 0,59	0,0191 ± 0,0001	49,63 ± 0,11	64,28	0,99529
n-ABS/n2-FM-2					Resposta não identificada				
n-ABS/n2-FM-3					Resposta não identificada				
n-ABS/n3-FM-1	1,32	0,2086 ± 0,0013	0,0031 ± 0,0068	0,0259 ± 0,0001	9,18 ± 0,04	0,1652 ± 0,0008	79,98 ± 0,05	91,43	0,99773
n-ABS/n3-FM-2					Resposta não identificada				
n-ABS/n3-FM-3	8,76	0,0072 ± 0,0021	0,2893 ± 0,0232	0,002 ± 0,0001	13,29 ± 1,26	0,0252 ± 0,0003	82,82 ± 0,15	96,05	0,98708

Fonte: Própria.