



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA**  
**DE MATERIAIS**

Danay Manzo Jaime

**Filamentos de PVA/TPE para FFF: Desenvolvimento de Peças Porosas**  
**Revestidas com Polianilina para Aplicações Eletro-responsivas**

FLORIANÓPOLIS

2024



Danay Manzo Jaime

**Filamentos de PVA/TPE para FFF: Desenvolvimento de Peças Porosas  
Revestidas com Polianilina para Aplicações Eletro-responsivas**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(a): Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.

Coorientador: Leonardo Santana, Dr.

Coorientadora: Profa. Claudia Merlini, Dra.

Florianópolis

2024

Manzo Jaime, Danay

Filamentos de PVA/TPE para FFF: Desenvolvimento de Peças Porosas Revestidas com Polianilina para Aplicações Eletro-responsivas. / Danay Manzo Jaime ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra, coorientador, Leonardo Santana, coorientadora, Claudia Merlini, 2024.

182 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Manufatura Aditiva. 3. Sensores de gás. 4. Gel-Lay. 5. Blindagem eletromagnética. I. Mariz de Oliveira Barra, Guilherme . II. Santana, Leonardo. III. Merlini, Claudia IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. V. Título.



Danay Manzo Jaime

**Filamentos de PVA/TPE para FFF: Desenvolvimento de Peças Porosas Revestidas com Polianilina para Aplicações Eletro-responsivas**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 02 de julho de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.a Bluma Guenther Soares, Dr.(a)

Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Aurélio da Costa Sabino Netto, Dr.

Instituição: Instituto Federal de Santa Catarina

Prof. Fernando Jorge Lino Alves, Dr.

Instituição: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Ciência e engenharia de Materiais.

---

Aloisio Nelmo Klein

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2024



A minha família de sangue e á que construí  
nesses quatro anos de Doutorado. Obrigada  
pelo apoio incondicional!



## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A partir dessa dissertação, foi produzido o artigo:

- 1- “Characterization of partially soluble filament for use in material extrusion 3D printing technology”. O artigo foi aceito na revista **Polymers for Advanced Technologies**.

Outras publicações relevantes relacionadas à tese:

- 1- “Functional post-treatment of extrusion-based 3D printed parts: Polyaniline (PAni) as a coating for thermoplastics components”. O artigo foi aceito na revista **Rapid Prototyping**.
- 2- “Poly (methyl methacrylate)/polyaniline (PMMA/PAni) electrospun membranes for use in chemical sensors”. O artigo foi enviado para avaliação na revista **Advanced Fiber Materials**.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, por ter me acolhido desde o mestrado e, além de me orientar, me oferecer sua amizade. Meu caminho pelo mundo da pós-graduação não teria sido o mesmo se você não fosse o guia dessa jornada. Muito obrigada!

Ao meu coorientador, Dr. Leonardo Santana, pelos grandes ensinamentos dos últimos anos. Obrigada pela parceria, por me acalmar nos momentos em que pensei que nada daria certo, e por me ajudar a fazer acontecer. Esse trabalho é fruto do esforço juntos, é mais uma conquista da dupla dinâmica!

Á grande amiga que o Doutorado me trouxe, Silvia, obrigada por além dos ensinamentos, ser suporte nos momentos em que nem eu pensei que conseguiria encontrar a luz. Quero você para sempre na minha vida. Obrigada por tudo!

Ao Arthur por cada “ta bommmm”, pessoas leves ajudam a passar por momentos difíceis de maneira mais tranquila, não muda!

Aos meus colegas do laboratório, por estarem sempre presentes, em cada risada, choro, mini surto. Obrigada pelas longas discussões e aprendizados, sem dúvidas vou ficar com cada um de vocês no meu coração.

Agradeço à minha coorientadora, Profa. Dra. Claudia Merlini, pela orientação e contribuição durante o desenvolvimento da tese.

Agradeço à Debora pela ajuda prestada com as análises de Reologia e Blindagem.

Ao Professor Dr. Lucio Sartori Farenzena, agradeço a gentileza em permitir a utilização de seu laboratório para a realização dos ensaios dos dispositivos sensoriais.

Á senhora Margarida Cabrita Franco, do Instituto Politécnico de Leiria, pela ajuda com as análises de tomografia.

A mi papá y mi mamá por ser siempre mi fortaleza, mi motor, las personas que me hacen sentir segura, porque donde quiera que esté, sé que mi hogar está con ustedes. Gracias por todo, espero siempre poder corresponderles. ¡Los amo!

A mi familia, que desde lejos siempre está vibrando por cada victoria que obtengo, gracias por estar siempre pendiente de mis locuras.

A mi esposo Alejandro, mi hermana Melany y mis bebés Doby y Lili, gracias por aguantarme en los momentos en los que ni yo misma consigo, por entenderme y por contribuir en mas este paso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (PPGMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de ingressar no curso e o apoio a esta pesquisa.

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma ajudaram na minha formação e na realização deste trabalho.

Obrigada!

## RESUMO

A Manufatura Aditiva por Extrusão desempenha um papel crucial na atual revolução tecnológica, trazendo uma série de benefícios que impactam diversas áreas, desde a indústria até a medicina. Sua relevância está na capacidade de produzir objetos tridimensionais de forma rápida, personalizada e acessível. A implementação eficaz dessa tecnologia depende da compreensão dos materiais a serem utilizados. Muitas impressoras 3D por extrusão utilizam o conceito “*open-material*”, isto é, na capacidade de operar com materiais distintos por tipos e fornecedores. Essa variedade de matérias-primas pode ser um grande desafio na parametrização do processo, mas também uma ótima oportunidade para inovar no desenvolvimento de produtos para uso final. Recentemente, observou-se o surgimento de filamentos parcialmente solúveis para a produção de meios porosos impressos para aplicações especializadas, principalmente na área médica. Neste contexto, viu-se a oportunidade de utilizar estes objetos 3D porosos como elementos eletro-responsivos, combinando a Impressão 3D com filamentos parcialmente solúveis e o revestimento com polímeros condutores, como a polianilina. Tal estratégia amplia a gama de aplicações do filamento, permitindo, por exemplo, o desenvolvimento de sensores químicos e escudos para blindagem eletromagnética. A presente pesquisa foi dividida em três etapas. Na primeira parte, caracterizou-se o filamento comercial *Gel-Lay*<sup>®</sup> através de Análise Termogravimétrica, Espectroscopia por Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura, Calorimetria Diferencial Exploratória e Análise Dinâmico-Mecânica. A partir das análises, observou-se que o filamento era composto por Poliálcool Vinílico e um elastômero termoplástico do tipo amida. Explorou-se também o processo de extração de PVA em peças impressas utilizando três metodologias diferentes, com o objetivo de identificar a abordagem mais eficaz para a extração da parte solúvel. Na segunda etapa, procedeu-se à caracterização de peças impressas, após a extração de PVA e após o revestimento com PANI. A PANI foi aplicada como revestimento através da polimerização oxidativa *in situ*. As caracterizações dessa etapa incluíram a Tomografia Computadorizada, reologia, estudo da massa e condutividade elétrica. As peças apresentaram um aumento considerável na porosidade após a extração, mantendo uma estrutura porosa reproduzível, enquanto as amostras revestidas com PANI exibiram valores de condutividade elétrica entre 0,39 e 6,79 S/cm. Na terceira e última etapa, estudou-se a aplicação das peças porosas revestidas para blindagem eletromagnética e detecção do gás amônia. A blindagem foi avaliada em amostras 100% preenchidas e com estrutura Honeycomb, em três condições: impressas, após extração de PVA e após revestimento com PANI. Verificou-se que o modelo HC apresentou os melhores valores de perda por reflexão inferiores a -20 dB para a amostra após a extração de PVA. No contexto dos dispositivos sensoriais, foram investigadas oito combinações paramétricas de Impressão 3D definidas pelo método Taguchi, o que mostrou que a espessura e o percentual de preenchimento das peças eram os fatores mais significativos para a sensibilidade dos sensores. Estes parâmetros significativos foram variados em um último estudo, juntamente com a concentração de PANI. Todos os protótipos avaliados demonstraram sensibilidade ao NH<sub>3</sub>, sendo que os de menor espessura, menor percentual de preenchimento e menor concentração de PANI evidenciaram maior sensibilidade ao NH<sub>3</sub>, devido à melhor difusão.

**Palavras-chave:** Manufatura Aditiva; Fabricação por Filamento Fundido; *Gel-Lay*<sup>™</sup>; PVA; TPE; PANI; Polimerização oxidativa *in situ*; Blindagem eletromagnética; Sensores de gás.



## ABSTRACT

Additive Manufacturing by Extrusion plays a crucial role in the current technological revolution, bringing a host of benefits that impact various fields, from industry to medicine. Its relevance lies in the ability to produce three-dimensional objects quickly, customarily, and affordably. The effective implementation of this technology depends on understanding the materials to be used. Many 3D extrusion printers use the "*open-material*" concept, meaning they can operate with different materials from different types and suppliers. This variety of raw materials can be a significant challenge in process parameterization but also a great opportunity for innovation in product development for end use. Recently, there has been a rise in partially soluble filaments (Porolay® family) to produce printed porous media for specialist applications, mainly in the medical field. In this context, there was an opportunity to use these porous 3D objects as electro-responsive elements, combining 3D Printing with partially soluble filaments and coating with conductive polymers such as polyaniline (PANI). This strategy expands the range of filament applications, allowing, for example, the development of chemical sensors and shields for electromagnetic shielding. The present research was divided into three stages. In the first part, the commercial Gel-Lay® filament was characterized through Thermogravimetric Analysis, Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Differential Scanning Calorimetry, and Dynamic-Mechanical Analysis. From the analyses, it was observed that the filament was composed of Polyvinyl Alcohol (PVA) and a thermoplastic elastomer (TPE) of the amide type. The PVA extraction process in printed parts was also explored using three different methodologies, aiming to identify the most effective approach for extracting the soluble part. In the second stage, printed parts were characterized after PVA extraction and after coating with PANI. PANI was applied as a coating through in situ oxidative polymerization. The characterizations of this stage included Computed Tomography (Micro-CT), rheology, mass study, and electrical conductivity. The parts showed a considerable increase in porosity after extraction, maintaining a reproducible porous structure, while samples coated with PANI exhibited electrical conductivity values between 0.39 and 6.79 S/cm. In the third and final stage, the application of coated porous parts for electromagnetic shielding and ammonia gas (NH<sub>3</sub>) detection was studied. Shielding was evaluated in 100% filled samples and Honeycomb (HC) structure in three conditions: printed, after PVA extraction, and after PANI coating. It was found that the HC model showed the best reflection loss (RL) values below -20 dB for the sample after PVA extraction. In the context of sensory devices, eight parametric combinations of 3D Printing defined by the Taguchi method were investigated, showing that the thickness and filling percentage of the parts were the most significant factors for sensor sensitivity. These significant parameters were varied in a final study, along with the PANI concentration. All prototypes evaluated demonstrated sensitivity to NH<sub>3</sub>, with those of lesser thickness, lower filling percentage, and lower PANI concentration showing higher sensitivity to NH<sub>3</sub> due to better gas diffusion.

**Keywords:** Additive Manufacturing; Fused Filament Fabrication; Gel-Lay™; PVA; TPE; PANI; In Situ Oxidative Polymerization; Electromagnetic Shielding; Gas Sensors.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação de materiais porosos em relação aos tamanhos de seus poros (Adaptada de SZEWCZYKOWSKI et al., 2024). .....	8
Figura 2: Espumas poliméricas porosas tridimensionais: (a) espuma de poliuretano (PU) de células abertas (LIU, 2010); (b) espuma de poliolefina de células fechadas (HAO et al., 2008). .....	9
Figura 3: Gráfico de Powers para descrever qualitativamente a redondeza e a esfericidade (adaptada de ZHENG et al., 2022). .....	11
Figura 4: Imagens tomográficas de raios X de espumas (da esquerda para a direita) de esferas de 0,5–1,0, 1,4–2,0 e 2,5–3,1 mm compactadas a 32 MPa (JINNAPAT et al., 2012). .....	13
Figura 5: Um resumo da terminologia utilizada na Tomografia por Raios-X Microcomputadorizada ( Adaptado de NAIR et al., 2020). .....	14
Figura 6: Diagrama esquemático do processo de Gel Casting (adaptado de SAMPATH et al., 2016).....	16
Figura 7: Esquema do dispositivo de formação de espuma de gás CO <sub>2</sub> (adaptado de SAMPATH et al., 2016). .....	18
Figura 8: Esquema do processo de liofilização (adaptado de SAMPATH et al., 2016). .....	19
Figura 9: Esquemático do processo de eletrofiliação (Adaptado de MANFREDI et al., 2023). .....	20
Figura 10: Diferentes técnicas de impressão 3D. (a) robocasting (b) fabricação por filamento fundido (c) Sinterização seletiva a laser e (d) estereolitografia (GAO et al., 2023). .....	21
Figura 11: Comparação entre tecnologias convencionais (a) e aditivas (b) (adaptado de BLANCO, 2019). .....	23
Figura 12: Concepção da fase de digitalização do modelo CAD (adaptao de BLANCO, 2019). .....	25
Figura 13: Evolução do processo de fabricação de hélices utilizando a tecnologia FDM (BLANCO, 2019). .....	26
Figura 14: a) Tecnologia FFF (adaptado de KATTINGER et al., 2023), b) peça impressa por FFF (3DPRINTERGEEKS, 2019). .....	32
Figura 15: Visão geral de vários designs de células unitárias: RC=Random Cel; Tet = Tetrakaidehedron; HP=Prisma Hexagonal; RP=Prisma Retangular; CRP=Prisma Retangular Recortado (adaptado de WANG et al., 2018). .....	35
Figura 16: Ligações conjugadas em uma estrutura orgânica (BALINT et al., 2014). .....	39

Figura 17: Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação (WALLACE <i>et al.</i> , 2002). .....	39
Figura 18: Processo de dopagem e desdopagem da PANI (adaptado de MATTOSO, <i>et.al.</i> , 1996).....	46
Figura 19: Representação esquemática do princípio geral de um sensor químico (adaptado de AGBOR <i>et. al.</i> , 1995). ....	48
Figura 20: Esquema ilustrativo de uma onda eletromagnética e seus componentes ( <i>Adaptado de:PHYSICS STACK EXCHANGE</i> ) .....	54
Figura 21: Esquemático dos mecanismos de blindagem eletromagnética em um material condutor (Elaborada pela autora). ....	57
Figura 22: Esquemático da metodologia geral: Estudo do filamento comercial e revestimento e caracterização de peças impressas (Elaborada pela autora). ....	64
Figura 23: Impressora 3D Ender-3 V2 Neo da Creality® (Creality). ....	65
Figura 24: Esquemático da primeira etapa da metodologia: extração do PVA e caracterização do filamento (Elaborada pela autora). ....	66
Figura 25: Cubos impressos para o estudo da extração de PVA: (a) vista superior e (b) vista em perspectiva (Elaborada pela autora). ....	67
Figura 26: (a) Filamento antes e (b) após a extração do PVA (Elaborada pela autora). ....	68
Figura 27: Amostra utilizada para ensaio de DMA por tração: (a) vista frontal, (b) perspectiva e (c) lateral (Elaborada pela autora). ....	69
Figura 28: Esquemático da metodologia adoptada na segunda etapa do estudo (Elaborada pela autora).....	71
Figura 29: Amostra utilizada para ensaio de DMA por dual cantiléver: (a) vista lateral, (b) perspectiva e (c) frontal (Elaborada pela autora).....	72
Figura 30: Amostra utilizada para ensaio de reologia: (a) vista lateral, (b) perspectiva e (c) frontal (Elaborada pela autora). ....	72
Figura 31: Amostra utilizada para ensaio de micro-TC (Elaborada pela autora).....	73
Figura 32: Procedimento seguido para o processo de polimerização <i>in situ</i> das peças impressas após extração do PVA (Elaborada pela autora).....	74
Figura 33: Ilustração da mudança de cor no processo de polimerização oxidativa <i>in situ</i> (Elaborada pela autora).....	74
Figura 34: Dispositivo para medição da condutividade elétrica pelo método de 4 pontas (RAMÔA, 2015).....	76

Figura 35: Esquemático geral da terceira etapa da pesquisa (Elaborada pela autora).....	77
Figura 36: Amostra utilizada para ensaio de blindagem eletromagnética: (a) vista lateral, (b) perspectiva e (c) frontal (Elaborada pela autora).....	78
Figura 37: Amostras com preenchimento Honeycomb (Elaborada pela autora).....	78
Figura 38: Dispositivos sensoriais, (a) amostras com (30 x 10 x 4) mm e (b) amostras com (30 x 10 x 2) mm (Elaborada pela autora). ....	79
Figura 39: Representação esquemática do sistema de medição sensorial utilizado para avaliar a sensibilidade química (Elaborada pela autora). ....	82
Figura 40: Câmera utilizada para o teste do dispositivo sensorial (Elaborada pela autora). ....	82
Figura 41: Variação média da massa dos cubos em função do tempo para cada metodologia empregada no processo de extração do PVA (Elaborada pela autora). ....	85
Figura 42: Imagens de SEM dos filamentos antes (a e c) e após a extração do PVA (b e d) (Elaborada pela autora).....	88
Figura 43: Curva de TGA para o filamento antes da extração (Elaborada pela autora).....	89
Figura 44: Curva de TGA para o filamento após a extração do PVA (Elaborada pela autora). ....	90
Figura 45: Espectros de FTIR-ATR do PVA, Gel-Lay, w-Gel-Lay e a PA-12 (Elaborada pela autora).....	91
Figura 46: Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para o filamento antes e após a extração do PVA a uma frequência de 5 Hz (Elaborada pela autora). ....	93
Figura 47: Tangente de perda ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para o filamento antes e após a extração do PVA a uma frequência de 5 Hz (Elaborada pela autora). ....	94
Figura 48: Processo de impressão e efeito de flambagem (Elaborada pela autora). ....	95
Figura 49: Termogramas de DSC para Gel-Lay <sup>TM</sup> e w-Gel-Lay durante o resfriamento (Elaborada pela autora).....	96
Figura 50: Termogramas de DSC para Gel-Lay <sup>TM</sup> e w-Gel-Lay durante o segundo aquecimento (Elaborada pela autora).....	97
Figura 51: Perda média de massa percentual dos corpos de prova para cada ensaio conduzido (Elaborada pela autora).....	100
Figura 52: Média da perda percentual de massa dos protótipos sensoriais sob as oito condições analisadas para a fabricação dos protótipos sensoriais (Elaborada pela autora). ....	101
Figura 53: Representação por Micro-TC do cubo impressão (Elaborada pela autora). ....	102

Figura 54: Imagens de tomografia do cubo impresso: Plano transversal (a); plano sagital (b) e plano coronal (c) (Elaborada pela autora). .....	103
Figura 55: Representação por Micro-TC do cubo impressão após a extração de PVA (Elaborada pela autora). .....	104
Figura 56: Imagens de tomografia do cubo impresso: Plano transversal (a); plano sagital (b) e plano coronal (c) (Elaborada pela autora). .....	104
Figura 57: Condutividade elétrica média dos corpos de prova a serem ensaiados (Elaborada pela autora). .....	107
Figura 58: Condutividade elétrica média das oito condições para estudo dos dispositivos sensoriais (Elaborada pela autora). .....	107
Figura 59: Micrografias da superfície das amostras impressas (a,b), após extração do PVA (c,d) e revestidas com PANI (e,f,g) para diferentes magnificações (Elaborada pela autora). .....	109
Figura 60: Micrografias da fratura criogênica das amostras após impressão (a,b), após extração de PVA (c,d) e após revestido com PANI (e,f,g) para diferentes magnificações (Elaborada pela autora). .....	110
Figura 61: Curva de TGA para a peça impressa (Elaborada pela autora). .....	112
Figura 62: Curva de TGA para a peça impressa após a extração de PVA (Elaborada pela autora). .....	112
Figura 63: Curva de TGA para a peça revestida com PANI (Elaborada pela autora). .....	113
Figura 64: Espectros de FTIR-ATR da peça impressa, após extração do PVA e após revestimento com PANI (Elaborada pela autora). .....	114
Figura 65: Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para a amostra impressa, após extração do PVA e após o revestimento com PANI a uma frequência de 1 Hz (Elaborada pela autora). .....	115
Figura 66: Fator de perda ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para a amostra impressa, após extração do PVA e após o revestimento com PANI a uma frequência de 1 Hz (Elaborada pela autora). .....	117
Figura 67: Termogramas de DSC para a peça impressa, após extração e após revestida com PANI durante o resfriamento (Elaborada pela autora). .....	119
Figura 68: Termogramas de DSC para a peça impressa, após extração e após revestida com PANI durante o segundo aquecimento (Elaborada pela autora). .....	120
Figura 69: Efeito da extração do PVA e do revestimento com PANI na peça impressa (Elaborada pela autora). .....	121

Figura 70: Viscosidade complexa em função da frequência para a amostra impressa, após a extração de PVA e após o revestimento com PANI (Elaborada pela autora). .....	122
Figura 71: Curva de perda por reflexão em função das frequências das bandas X e Ku para amostras densas impressas, após extração do PVA e após revestimento (Elaborada pela autora). .....	124
Figura 72: Curva de perda por reflexão em função das frequências das bandas X e Ku para amostras Honeycomb impressas, após extração do PVA e após revestimento (Elaborada pela autora).....	125
Figura 73: Eficiência de blindagem eletromagnética de amostras densas para as condições impressas, após extração de PVA e após revestimento com PANI pelos mecanismos de reflexão e de absorção (Elaborada pela autora).....	127
Figura 74: Eficiência de blindagem eletromagnética de amostras com estrutura Honeycomb para as condições impressas, após extração de PVA e após revestimento com PANI pelos mecanismos de reflexão e de absorção (Elaborada pela autora). .....	127
Figura 75: Resposta do dispositivo sensorial, sem revestimento, perante o gás NH <sub>3</sub> (Elaborada pela autora). .....	129
Figura 76: Resposta dos dispositivos sensoriais às oito condições fornecidas pelo método Taguchi (Elaborada pela autora).....	130
Figura 77: Resposta sensorial para o estudo da variação de espessura (E <sub>1</sub> - 1mm, E <sub>2</sub> - 2mm, E <sub>3</sub> - 3mm e E <sub>4</sub> - 4mm) (Elaborada pela autora). .....	132
Figura 78: Resposta sensorial para o estudo da variação do percentual de preenchimento (20, 30, 40 e 50%) (Elaborada pela autora). .....	134
Figura 79: Resposta dos dispositivos sensoriais para as oito condições dadas pelo Taguchi para metade da PANI (Elaborada pela autora). .....	136
Figura 80: Massa incorporada de PANI para os dispositivos revestidos (Lote 1: razão molar de oxidante para monómero foi fixada em 2:1, Lote 2: razão molar de oxidante para monómero foi fixada em 2:0,5) (Elaborada pela autora). .....	138
Figura 81: Micrografias da superfície das amostras revestidas com PANI para o estudo da variação da quantidade de Anilina no processo de polimerização oxidativa <i>in situ</i> . (Elaborada pela autora). .....	138
Figura 82: Micrografias da fratura criogénica das amostras revestidas com PANI para o estudo da variação da quantidade de Anilina no processo de polimerização oxidativa <i>in situ</i> . (Elaborada pela autora). .....	139

Figura 83 – Imagens de SEM dos filamentos antes (a e c) e após a extração do PVA (b e d). .....	174
Figura 84 – Imagens de MEV de amostras impressas.....	175
Figura 85 – Imagens de MEV de amostras após a extração.....	175
Figura 86 – Imagens de MEV de amostras revestidas com PANI. ....	176
Figura 87 – Imagens de MEV de amostras impressas na zona da fratura. ....	177
Figura 88 – Imagens de MEV de amostras após a extração na zona da fratura. ....	177
Figura 89 – Imagens de MEV de amostras após o revestimento na zona da fratura. ....	178
Figura 90 – Imagens de MEV da superfície de sensores revestidos. ....	179
Figura 91 – Imagens de MEV da zona da fratura de sensores revestidos. ....	180
Figura 92 – Imagens de MEV da superfície de sensores revestidos. ....	181
Figura 93 – Imagens de MEV da zona da fratura de sensores revestidos. ....	182



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de impressão utilizados pelos autores.....	36
Tabela 2: Parâmetros de impressão mantidos constantes ao longo do estudo.....	65
Tabela 3: Parâmetros de impressão utilizados para a impressão dos corpos de prova para o estudo da extração do PVA. ....	67
Tabela 4: Parâmetros de impressão para amostras de DMA. ....	70
Tabela 5: Fatores e níveis para o estudo da construção dos dispositivos sensoriais. ....	80
Tabela 6: Parâmetros utilizados para o estudo no Taguchi. ....	80
Tabela 7: Parâmetros de impressão utilizados para o estudo da resposta sensorial em função da espessura da peça.....	81
Tabela 8: Parâmetros de impressão utilizados para o estudo da resposta sensorial em função do percentual de preenchimento da peça. ....	81
Tabela 9: Valores dos parâmetros que melhor se ajustam para cada metodologia dada a equação 22. ....	86
Tabela 10: Média das massas para cada metodologia empregada.....	86
Tabela 11: principais bandas de absorção para cada região. ....	90
Tabela 12: Termogramas para Gel-Lay™ e w-Gel-Lay. ....	98
Tabela 13: Valores de perda média de massa, juntamente com seus respectivos desvios padrão, para cada tipo de ensaio.....	100
Tabela 14: Valores de perda média de massa, juntamente com seus respectivos desvios padrão, para cada condição estudada.....	101
Tabela 15: Parâmetros para cada amostra analisada. ....	105
Tabela 16: Massas médias das amostras após extração e após revestimento, assim como a massa média adquirida de PANI para os CPs para cada ensaio. ....	106
Tabela 17: Massas médias dos protótipos sensoriais após a extração e após o revestimento com PANI, assim como a massa média de PANI adquirida para cada condição.....	106
Tabela 18: Valores da condutividade elétrica média, juntamente com seus respectivos desvios padrão, para cada tipo de ensaio.....	108
Tabela 19: Valores da condutividade elétrica média, juntamente com seus respectivos desvios padrão, para cada condição estudada para a fabricação dos protótipos sensoriais.....	108
Tabela 20: Principais bandas de absorção para cada região.....	115

Tabela 21: Valores de $T_g$ para a amostra impressa, após a extração de PVA e após o revestimento com PANI. ....	117
Tabela 22: Propriedades térmicas para a peça impressa, impressa após extração e após revestimento com PANI. ....	119
Tabela 23: Parâmetros principais de resposta para as oito condições estudadas perante a interação com $NH_3$ .....	131
Tabela 24: Análise da variância para a sensibilidade dos dispositivos sensoriais ( $\alpha=95\%$ ). .	131
Tabela 25: Parâmetros principais de resposta para as condições de espessura estudadas perante a interação com $NH_3$ .....	133
Tabela 26: Parâmetros principais de resposta para as condições de percentual de preenchimento estudadas perante a interação com $NH_3$ . ....	133
Tabela 27: Parâmetros principais de resposta para as oito condições estudadas perante a interação com $NH_3$ .....	135
Tabela 28: Análise da variância para a sensibilidade dos dispositivos sensoriais com metade da concentração do monômero.....	137

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Classificação dos processos de Manufatura Aditiva conforme a norma técnica ABNT 59200: 2018. ....	22
Quadro 2: Filamentos porosos e suas possíveis aplicações. ....	37
Quadro 3: Principais estados de oxidação da PANI, sua estrutura química, cor e característica quanto a condutividade elétrica ( FAEZ; et al., 2020).....	40
Quadro 4: Condutividade da PANI quando utilizada via polimerização in situ. Resumo da pesquisa bibliográfica no período de cinco anos. ....	44
Quadro 5: Parâmetros que caracterizam o desempenho de um sensor e sua definição. ....	47
Quadro 6: Classificação dos sensores químicos segundo o tipo de transdutor utilizado (GARGIULO et al., 2022). ....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
nm	Nanômetro
$V_p$	Volume de poros
$V_t$	Volume total nominal do corpo poroso
$V_s$	Volume do sólido denso
FEA	Modelagem por Elementos Finitos
Micro-TC	Tomografia Computadorizada
VOI	Volume de interesse
ROI	Região de interesse
$R_0$	Comprimento lateral
$I'$	Interconectividade
V	Volume total da VOI
$V_m$	Volume do material sólido
$V_c$	Volume após " <i>shrink-wrap</i> "
PU	Poliuretano
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
RIM	Modelagem por Injeção Reativa
MA	Manufatura Aditiva
TIC's	Tecnologias da Informação e da Comunicação
CAD	Computer-Aided Design
CAM	Computer-Aided Manufacturing
ISO	International Organization of Standardization
ASTM	American Society for Testing and Materials
RP	Rapid Prototyping
SLA	Estereolitografia
FDM	Fused Deposition Modeling
SLS	Sinterização Seletiva a Laser
FFF	Fabricação por Filamento Fundido
CNC	Controle Numérico Computadorizado
PVA	Poli(álcool vinílico)
TPE	Polímeros de elastômero termoplástico
MFC	Células de Combustível Microbianas
Mn	Manganês
Co	Cobalto
Ni	Níquel
Cu	Cobre
Zn	Zinco
Cd	Cádmio
Pb	Chumbo
PLA	Poliácido láctico
PTEG	Polietileno tereftalato
LCA	Ligamento cruzado anterior
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
TGA	Análise Termogravimétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PA12	Polyamida 12
PIC's	Polímeros intrinsecamente condutores
PANI	Polianilina
LEB	Leucoesmeraldina base

EB	esmeraldina base
NMP	N-metilpirrolidona
DMSO	Dimetilsulfóxido
PEB	Pernigranilina base
LES	Leucoesmeraldina sal
APS	Persulfato de Amônio
FeCl <sub>3</sub>	Cloreto de ferro III
MnO <sub>2</sub>	Óxido de manganésio IV
HCl	Ácido clorídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
NH <sub>3</sub>	Amônia
PPy	Polipirrol
PTh	Politiofeno
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amônia
R	Resistencia elétrica
I	Corrente elétrica
U	Diferença de potencial
EM	Onda eletromagnética
EMI SE	Interferência eletromagnética
SE	Eficiência de blindagem eletromagnética
SE <sub>R</sub>	Eficiência de blindagem por reflexão
SE <sub>A</sub>	Eficiência de blindagem por absorção
SE <sub>M</sub>	Eficiência de blindagem por reflexões múltiplas
d	Espessura
Ani	Anilina
FeCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	Cloreto de ferro (III) hexahidratado
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amônia
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
LABMAT	Laboratório de Materiais
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
ΔH <sub>c</sub>	Entalpia de cristalização
ΔH <sub>m</sub>	Entalpia de fusão
E'	Módulo de Armazenamento
Tan δ	Fator de perda
IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
η*	Viscosidade complexa
GPMA	Grupo de Pesquisa em Polímeros e Manufatura Aditiva
h	Espessura da amostra
S <sub>11</sub> /S <sub>22</sub>	Onda incidente refletida
S <sub>21</sub> /S <sub>12</sub>	Onda transmitida
E <sub>c</sub>	Espessura de camada
P <sub>p</sub>	Percentual de preenchimento
E <sub>p</sub>	Espessura da peça
M <sub>e</sub>	Multiplicador de extrusão
T <sub>p</sub>	Padrão de preenchimento
S	Sensibilidade do sensor
R <sub>M</sub>	Valor de resistência Máxima
R <sub>0</sub>	Valor de resistência inicial

$S_R$	Sensibilidade relativa
$S_{m\acute{a}x}$	Maior valor de sensibilidade
$S_{m\acute{i}n}$	Menor valor de sensibilidade
Gel-Lay™	Filamento antes da extração
w-Gel-Lay	Filamento após a extração

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\theta$	Porosidade
$\rho_r$	Densidade relativa
$\rho^*$	Densidade nominal do corpo poroso
$\rho_s$	Densidade sólida do corpo poroso
$\varphi$	Fator de forma
$\phi$	Esfericidade
$\sigma$	Condutividade elétrica
$f$	Frequência da onda
$\mu$	Permeabilidade magnética
$\delta$	Distância que a onda percorre até diminuir $1/e$
$e$	Número de Euler
$Z_0$	Impedância da onda no espaço livre
$\rho$	Resistividade

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1	OBJETIVOS .....	4
1.2	OBJETIVO GERAL .....	4
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
<b>2</b>	<b>ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>7</b>
2.1	MATERIAIS POROSOS.....	7
<b>2.1.1</b>	<b>Parâmetros fundamentais para caracterizar materiais porosos</b> .....	<b>9</b>
2.1.1.1	<i>Porosidade</i> .....	9
2.1.1.2	<i>Esfericidade e tamanho de poro</i> .....	10
2.1.1.3	<i>Interconectividade</i> .....	12
<b>2.1.2</b>	<b>Caracterização via Tomografia Computadorizada por Raios-X</b> .....	<b>12</b>
2.1.2.1	<i>Cálculo dos principais parâmetros através da Tomografia Computadorizada por Raios-X</i> 13	
<b>2.1.3</b>	<b>Métodos para obtenção de materiais poliméricos porosos</b> .....	<b>15</b>
2.1.3.1	<i>Métodos tradicionais</i> .....	15
2.2	MANUFATURA ADITIVA.....	21
<b>2.2.1</b>	<b>Manufatura Aditiva por Extrusão</b> .....	<b>29</b>
2.2.1.1	<i>Etapas de impressão</i> .....	30
<b>2.2.2</b>	<b>Parâmetros de impressão</b> .....	<b>32</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Porosidade e Manufatura Aditiva</b> .....	<b>33</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Filamentos porosos e seu uso em impressão 3D</b> .....	<b>35</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Polímeros Condutores</b> .....	<b>38</b>
2.2.5.1	<i>Polianilina</i> .....	39
2.3	APLICAÇÕES DOS MATERIAIS POROSOS .....	46
<b>2.3.1</b>	<b>Sensor</b> .....	<b>47</b>
2.3.1.1	<i>Gases e interações com superfícies</i> .....	50
2.3.1.2	<i>Sensores de gás fabricados por MA</i> .....	52
<b>2.3.2</b>	<b>Blindagem eletromagnética</b> .....	<b>53</b>
2.3.2.1	<i>Interferência eletromagnética e Blindagem eletromagnética</i> .....	53
2.3.2.2	<i>Teoria da blindagem eletromagnética</i> .....	56



2.3.2.3	<i>Fatores que influenciam a blindagem eletromagnética</i> .....	59
2.3.2.4	<i>Blindagem eletromagnética e MA</i> .....	60
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>63</b>
3.1	MATERIAIS.....	63
3.2	METODOLOGIA.....	63
<b>3.2.1</b>	<b>Metodologia geral do trabalho</b> .....	<b>63</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Etapa 1: Processo de extração do PVA e caracterização do filamento</b> .....	<b>65</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Etapa 2: Caracterização das peças impressas</b> .....	<b>70</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Etapa 3: Modelos para aplicações</b> .....	<b>76</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSÕES</b> .....	<b>85</b>
4.1	ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	85
<b>4.1.1</b>	<b>Estudo da extração do PVA</b> .....	<b>85</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Caracterização do filamento</b> .....	<b>87</b>
4.1.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	87
4.1.2.3	<i>Análise termogravimétrica</i> .....	88
4.1.2.4	<i>Análise de FTIR</i> .....	90
4.1.2.5	<i>Análise dinâmico-mecânica (DMA)</i> .....	92
4.1.2.6	<i>Análise DSC</i> .....	96
4.1.2.7	<i>Conclusões da primeira etapa</i> .....	98
4.2	ETAPA 2: CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS IMPRESSAS.....	99
<b>4.2.1</b>	<b>Extração do PVA</b> .....	<b>99</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Análise de Micro – TC</b> .....	<b>102</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Revestimento com PANI</b> .....	<b>105</b>
4.2.3.1	<i>Condutividade elétrica</i> .....	106
<b>4.2.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	<b>109</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Análise Termogravimétrica</b> .....	<b>111</b>
<b>4.2.6</b>	<b>FTIR</b> .....	<b>114</b>
<b>4.2.7</b>	<b>Análise dinâmico-mecânica (DMA)</b> .....	<b>115</b>
<b>4.2.8</b>	<b>DSC</b> .....	<b>118</b>
<b>4.2.9</b>	<b>Análise Reológica</b> .....	<b>121</b>
<b>4.2.10</b>	<b>Conclusões da segunda etapa</b> .....	<b>122</b>
4.3	ETAPA 3: APLICAÇÕES.....	124

4.3.1	<b>Blindagem Eletromagnética</b> .....	124
4.3.2	<b>Sensores químicos</b> .....	128
4.3.2.1	<i>Variação da concentração de PANI</i> .....	135
4.3.3	<b>Conclusões da terceira etapa</b> .....	140
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	143
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	147
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	149
	<b>APÊNDICE A – MICROGRAFIAS</b> .....	174

# 1 INTRODUÇÃO

A expansão da Manufatura Aditiva (MA), comumente conhecida como Impressão 3D, para além dos limites do ambiente industrial é decorrente de um forte esforço conduzido por comunidades de código aberto. O conceito de código aberto envolve o compartilhamento de arquivos de projeto, códigos de software e especificações de hardware, que podem ser livremente acessados, modificados e redistribuídos através de plataformas de mídia social (JOHNSON *et al.*, 2014). A integração da Impressão 3D aos movimentos e filosofias de código aberto impulsionou o desenvolvimento de máquinas de baixo custo acessíveis a uma ampla gama de usuários, incluindo entusiastas, estudantes e pequenas empresas (LALEGANI *et al.*, 2021; RAMALHO *et al.*, 2023). Os sistemas MA por Extrusão, em especial os baseados na Fabricação por Filamento Fundido (FFF), destacam-se pela sua simplicidade, custo-benefício e versatilidade entre as principais tecnologias aditivas disponíveis no mercado. O processo FFF envolve a deposição camada a camada de um filamento termoplástico fundido, que se solidifica rapidamente, permitindo a construção de peças tridimensionais diretamente a partir de modelos digitais (MALAGUTTI *et al.*, 2023). Este método, amplamente adotado no mercado, oferece uma solução eficaz e acessível para a fabricação de dispositivos em 3D.

Simultaneamente ao crescimento e aprimoramento das impressoras 3D, novos materiais, geralmente filamentos termoplásticos, estão sendo introduzidos no mercado. O forte investimento no desenvolvimento de filamentos para impressoras 3D está relacionado ao fato de que essas máquinas são baseadas em um conceito de *open material* (RAMALHO *et al.*, 2023). Em outras palavras, esses sistemas são capazes de processar materiais de diversos tipos e, especialmente, de diferentes fornecedores, sem limitações atreladas ao fabricante do equipamento. Devido ao movimento de código aberto, não existem autoridades que regulamentem e padronizem as características de cada filamento. Dependendo do material, cor e fornecedor, os parâmetros técnicos ideais para o processo de impressão são alterados. Assim, cabe ao usuário encontrar os valores adequados, geralmente através do método de tentativa e erro (ALBURQUERQUE, 2014). Como resultado, a necessidade de caracterizar novos filamentos e criar fichas técnicas padronizadas para esses materiais vem aumentando. Essa caracterização permite avaliar a capacidade de impressão do material, ou seja, sua aptidão para ser impresso, e a possibilidade de oferecer desempenho adequado como protótipo para a aplicação desejada (FENG *et al.*, 2018; NAGHIEH *et al.*, 2021). Atualmente, filamentos fabricados para estudos

específicos são caracterizados antes de sua aplicação (ALARIFI, 2023; KUMAR *et al.*, 2022; OLADAPO *et al.*, 2020; VIDAKIS *et al.*, 2022), mas o mesmo não acontece com filamentos comerciais.

Para a Impressão 3D, os materiais devem apresentar propriedades físico-químicas, reológicas e mecânicas específicas, permitindo boa capacidade de impressão e, conseqüentemente, a fabricação de estruturas mais complexas com propriedades específicas para sua aplicação final. A técnica FFF é influenciada por vários parâmetros que, quando ajustados de maneira inadequada, podem resultar em problemas na construção e desempenho do produto. Diversos parâmetros, como espessura de camada, número de perímetros, densidade de preenchimento, ângulo de varredura, velocidade de impressão, taxa de fluxo do material, temperatura de extrusão e temperatura da mesa de construção influenciam o processo de fabricação de um objeto via FFF. Esses parâmetros desempenham um papel fundamental na obtenção de resultados precisos e consistentes durante o processo. Portanto, é essencial entender como as propriedades do material podem influenciar a escolha dos parâmetros de impressão. Propriedades dos termoplásticos, como temperaturas de transição vítrea, degradação, fusão e cinética de cristalização (estas duas últimas para polímeros semicristalino), bem como propriedades reológicas e energia superficial no estado fundido, são úteis na escolha inicial dos parâmetros de impressão adequados (ACIERNO *et al.*, 2023; PARK *et al.*, 2022).

Filamentos parcialmente solúveis, capazes de formar meios porosos, como Gel-Lay™, Lay Fomm 40™ e Lay Fomm 60™, foram recentemente introduzidos no mercado e encontraram aplicações nas áreas médica (Delgado *et al.*, 2022; OBEROI *et al.*, 2021; PITARU *et al.*, 2020) e de engenharia (LI *et al.*, 2017). Esses filamentos, compostos por uma mistura de TPE (Elastômero Termoplástico) e PVA (Álcool Polivinílico), tornam-se flexíveis e porosos após a imersão em água devido à remoção do PVA. Essa característica os torna adequados para substituir cartilagem (DELGADO *et al.*, 2022), ligamentos (PITARU *et al.*, 2020), medir produtos farmacêuticos em fluidos biológicos (LI *et al.*, 2019), construir sensores de deformação e antenas de radiofrequência flexíveis (LI *et al.*, 2017). Devido à novidade desses materiais na Impressão 3D FFF, há uma carência de estudos explorando suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas. Especificamente para o Gel-Lay™, até o momento, não há relatórios de caracterização, justificando a necessidade de um estudo focado nesse filamento. Reconhece-se que as propriedades químicas e físicas do material permitem melhorar sua capacidade de impressão e contribuir para sua aplicação efetiva na manufatura baseada em filamentos.

Atualmente, há um aumento significativo no uso de filamentos capazes de adquirir porosidade auxiliar, ou seja, além daquela alcançada com ajustes paramétricos no processo FFF. O Gel-Lay™, como mencionado anteriormente, é composto por uma mistura de poli(álcool vinílico) (PVA) e elastômero termoplástico (TPE). O PVA é um polímero sintético conhecido por sua solubilidade em água. Essa característica faz com que seja frequentemente utilizado em adesivos, revestimentos, papel e outros produtos, em que a capacidade de se dissolver em água é desejada. Além disso, o PVA pode ser processado por métodos convencionais, como extrusão e moldagem por injeção (ASLAM *et al.*, 2018). Os TPEs, por sua vez, representam uma categoria de polímeros que exibem propriedades elásticas e termoplásticas. Esses materiais são conhecidos por sua flexibilidade e capacidade de manter a elasticidade mesmo após ciclos repetidos de deformação (SPONTAK *et al.*, 2000). Os TPEs são amplamente utilizados em aplicações que exigem resistência ao impacto, flexibilidade e uma ampla faixa de dureza. Eles podem ser encontrados em produtos como selantes, calçados e peças de borracha sintética, e recentemente ganharam popularidade na indústria de Impressão 3D (AWASTHI *et al.*, 2021; LEÓN-CALERO *et al.*, 2021).

Uma aplicação promissora dessas peças porosas é o revestimento com polianilina (PANI) através da polimerização oxidativa *in situ*. Essas peças possuem diversas aplicações devido às suas propriedades elétricas, óticas e magnéticas, entre elas destacam-se: sensores de gás e biossensores, transistores e diodos, liberação controlada de medicamentos, etc. A PANI se destaca como um dos polímeros intrinsecamente condutores (PICs) mais promissores devido à sua facilidade de síntese, baixo custo, estabilidade ambiental e propriedades elétricas ajustáveis. No entanto, a estrutura rígida desse polímero o torna frágil, difícil processamento e insolúvel na maioria dos solventes comumente utilizados. Esses fatores combinados limitam sua processabilidade pelos métodos convencionais de polímeros usados na indústria (RANGEL *et al.*, 2021; RYAN *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2005). A PANI é um polímero condutor que pode melhorar significativamente as propriedades eletroativas das peças revestidas. Esse revestimento transforma as peças porosas impressas em materiais sensoativos, que respondem a estímulos elétricos, mecânicos ou químicos. Tais materiais têm potencial para uso em diversas áreas, incluindo sensores, atuadores e dispositivos eletrônicos flexíveis (BUBNIENE *et al.*, 2022; RASHID *et al.*, 2022; STOUKATCH *et al.*, 2023; TANG *et al.*, 2012).

Este estudo tem como objetivo o desenvolvimento de estruturas porosas de TPE revestidas com polianilina para aplicações em dispositivos eletro-responsivos. Para esse fim, foi

realizada uma caracterização do filamento Gel-Lay™, o qual ainda não foi amplamente explorado na literatura. A primeira etapa do trabalho teve como objetivo analisar a estrutura e as propriedades desse filamento comercial, bem como sua aptidão para a impressão de peças por meio da Fabricação de Filamento Fundido (FFF). Uma análise dessas propriedades permitiu compreender a capacidade de impressão do Gel-Lay™ e seu potencial para aplicações em dispositivos eletro-responsivos.

A investigação incluiu uma análise detalhada do filamento, além da caracterização das peças antes e após a extração do PVA. Foram investigadas três diferentes metodologias para o processo de extração de PVA. Com a extração do PVA, as peças tornaram-se porosas, o que aumentou a área superficial, facilitando o processo de incorporação da PANI no desenvolvimento de um novo material promissor para aplicações em sensores eletroquímicos. Após a extração do PVA e a caracterização das estruturas porosas, foi investigada a influência das condições da polimerização *in situ* da anilina na estrutura e nas propriedades físico-químicas das amostras porosas contendo PANI. Finalmente, foi avaliada a funcionalidade desses materiais inovadores em aplicações eletro-responsivas, contribuindo para o avanço das tecnologias de manufatura aditiva e para o desenvolvimento de novos materiais inteligentes.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.2 OBJETIVO GERAL

Este estudo teve como objetivo avaliar as propriedades tecnológicas de filamentos baseados em blendas de Álcool Polivinílico (PVA) e elastômero termoplástico (TPE) na Manufatura Aditiva por Extrusão de peças porosas para a incorporação de Polianilina (PANI), via polimerização oxidativa *in situ*, visando a fabricação de componentes eletro-responsivos.

### 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo geral do estudo foi desdobrado nos seguintes específicos:

- Avaliar diferentes metodologias de extração de PVA na matriz de TPE e selecionar a mais adequada para a formação de meios porosos;
- Analisar as propriedades químicas, térmicas, dinâmico-mecânicas e morfológicas do filamento de PVA/TPE para auxiliar na análise do seu comportamento na Manufatura Aditiva por Extrusão;

- Avaliar a estrutura e propriedade das peças impressas antes e após extração de PVA;
- Investigar o efeito do revestimento com PANI sobre as propriedades químicas, térmicas, morfológicas, dinâmico-mecânicas e elétricas das peças produzidas.
- Avaliar a funcionalidade de peças revestidas com PANI em componentes eletro-responsivos, tais como sensores e escudos para blindagem eletromagnética.





## 2 ESTADO DA ARTE

### 2.1 MATERIAIS POROSOS

Um meio poroso é definido como um material composto por duas fases distintas: uma matriz sólida e um sistema de vazios (poros), os quais podem estar interconectados, ou não, entre si. A geometria, o tamanho e a topologia desses poros variam dependendo da sua origem de formação. Essa estrutura de vazios possibilita a passagem de gases e líquidos, o que resulta em alterações nas propriedades físicas e químicas do material poroso. Do ponto de vista da engenharia, esse fenômeno oferece uma ampla gama de aplicações baseadas no princípio de transporte e difusão (LEE *et al.*, 2020), sendo utilizados em áreas como biomateriais (REGLI *et al.*, 2014; TANG *et al.*, 2022), proteção ambiental (LIU *et al.*, 2022; SUN *et al.*, 2020), catálise (LI *et al.*, 2022; VENDITTO *et al.*, 2024) e conversão de energia (BANERJEE *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2012).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os materiais porosos em três categorias com base no tamanho dos poros: materiais microporosos (<2 nm), mesoporos (2–50 nm) e macroporos (>50 nm). Essa categorização é de grande importância em áreas como nanotecnologia, tecnologia de membranas e outras que lidam com materiais em escala nanométrica. O sistema de classificação agrupa todos os materiais e produtos com poros maiores que 50 nm como macroporos. Poros de 100 nm e 100 µm são ambos enquadrados na mesma categoria, apesar da diferença de três ordens de magnitude entre eles, o que não possui um significado crítico na nanotecnologia. Esta classificação não abrange produtos poliméricos em escala macro utilizados em tecnologias de processamento de polímeros (SZEWCZYKOWSKI *et al.*, 2024).

Em 2007, T.J. Mays apresentou uma outra classificação de materiais porosos, subdividindo-os em nano-, micro- e miliporos. Esta classificação leva em consideração aspectos técnicos e segmenta cada grupo em subcategorias. Conforme observado pelo autor, uma limitação do sistema da IUPAC é a falta de unidades do SI e prefixos nas definições de materiais microporosos, mesoporos e macroporos (SZEWCZYKOWSKI *et al.*, 2024).

O avanço da tecnologia e do processamento de polímeros resultou na reclassificação de materiais porosos que não se enquadravam nas categorias definidas pela IUPAC. O Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT) desenvolveu um método na década de 80 para moldagem por injeção de polímeros utilizando gás em estado supercrítico, permitindo a produção de peças

com poros regularmente distribuídos. A empresa *Trexel, Inc.* registrou essa tecnologia como *MuCell®*, descrevendo-a como um processo de moldagem por injeção microcelular, com poros na faixa de 2 a 10  $\mu\text{m}$ . O tamanho dos poros varia de acordo com o material e o gás utilizado, sendo 100  $\mu\text{m}$  um limite crítico para detectar vazios inesperados. Materiais microporosos geralmente têm poros de até 100  $\mu\text{m}$ , enquanto materiais macroporosos possuem poros maiores. Além disso, materiais poliméricos nanocelulares são descritos na literatura, com células abaixo de 1  $\mu\text{m}$  de tamanho. A opinião dos autores sugere que, do ponto de vista do processamento de polímeros, 500 nm (0,5  $\mu\text{m}$ ) é um limite adequado entre materiais nanoporosos e microporosos (SZEWCZYKOWSKI *et al.*, 2024). O exposto anteriormente está resumido na Figura 1.

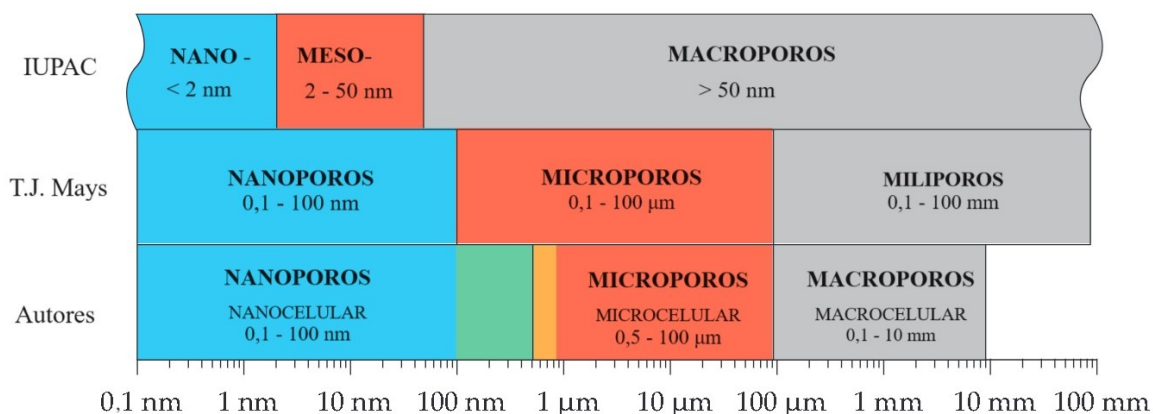


Figura 1: Classificação de materiais porosos em relação aos tamanhos de seus poros (Adaptada de SZEWCZYKOWSKI *et al.*, 2024).

As aplicações desses materiais motivaram um avanço significativo no conhecimento e na compreensão das características físicas e químicas dos meios porosos, sejam eles de origem natural ou sintético. Materiais porosos têm aprimorado a eficiência operacional em processos químicos devido à sua elevada área superficial, difusão eficiente, capacidade de adsorção e aplicação positiva em catálise; fatores que resultam na redução do impacto ambiental e proporciona benefícios econômicos (FENG *et al.*, 2020).

Elementos porosos exibem uma combinação aprimorada de características estruturais, mecânicas e térmicas. Tais propriedades são influenciadas pela porosidade total, tamanho e distribuição dos poros, além do tipo de estrutura celular (aberta ou fechada) e da conectividade entre essas estruturas. A seguir, serão definidos e detalhados os parâmetros mencionados.

## 2.1.1 Parâmetros fundamentais para caracterizar materiais porosos

### 2.1.1.1 Porosidade

A porosidade é definida como a relação entre o volume de poros e o volume nominal total nominal de um corpo poroso, comumente expressa em porcentagem. Este parâmetro desempenha um papel crucial no estudo de materiais porosos, sendo fundamental na determinação de suas propriedades físicas e mecânicas. Características como condutividade térmica e elétrica, propriedades ópticas e acústicas, taxa de fluência e resistência à tração são influenciadas pela porosidade. Os materiais porosos podem apresentar células abertas ou fechadas (conforme ilustrado na Figura 2), o que implica que a porosidade pode ser classificada como aberta, fechada ou uma combinação de ambas (LAU *et al.*, 2014).

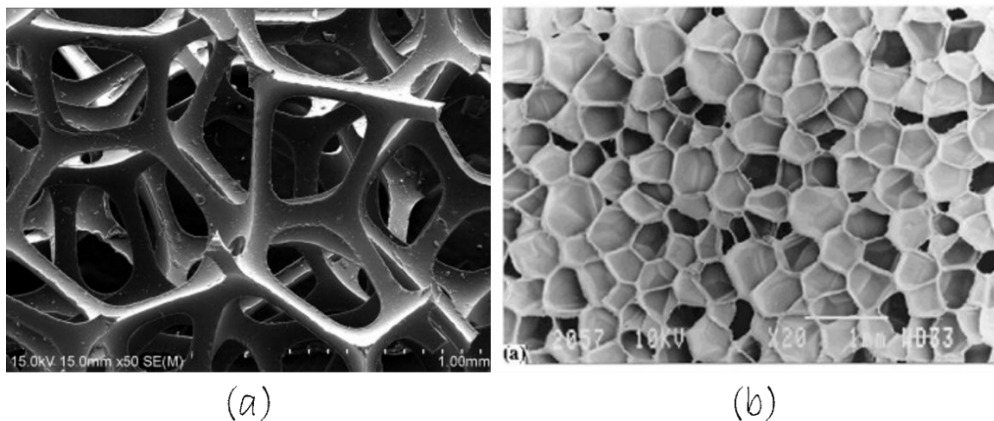


Figura 2: Espumas poliméricas porosas tridimensionais: (a) espuma de poliuretano (PU) de células abertas (LIU, 2010); (b) espuma de poliolefina de células fechadas (HAO *et al.*, 2008).

A porosidade total é determinada como a soma das quantidades de poros abertos e fechados. Embora muitas aplicações se beneficiem da estrutura de poros de célula aberta, as estruturas de poros de célula fechada também são empregadas em diversas aplicações, tais como flutuação, isolamento térmico, embalagem e outras aplicações estruturais (LAU *et al.*, 2014).

Matematicamente, a porosidade ( $\theta$ ) pode ser expressa como:

$$\theta = \left( \frac{V_p}{V_t} \right) \times 100\% = \left( \frac{V_p}{V_s + V_p} \right) \times 100\% \quad \text{Eq. 1,}$$

onde  $V_p$  é o volume de poros ( $\text{cm}^3$ ),  $V_t$  é o volume total nominal do corpo poroso ( $\text{cm}^3$ ) e  $V_s$  é o volume do sólido denso ( $\text{cm}^3$ ) (LAU *et al.*, 2014).

Um parâmetro relacionado à porosidade é a densidade relativa, expressa como a razão entre a densidade nominal e a densidade sólida correspondente:

$$\rho_r = \left( \frac{\rho^*}{\rho_s} \right) \times 100\% \quad \text{Eq. 2,}$$

onde  $\rho_r$  é a densidade relativa (adimensional),  $\rho^*$  é a densidade nominal do corpo poroso ( $\text{g/cm}^3$ ) e  $\rho_s$  é a densidade sólida do corpo poroso ( $\text{g/cm}^3$ ). Existe a seguinte relação entre a porosidade ( $\theta$ ) e a densidade relativa ( $\rho_r$ ) (LAU *et al.*, 2014):

$$\theta = (1 - \rho_r) \times 100\% = \left( 1 - \frac{\rho^*}{\rho_s} \right) \times 100\% \quad \text{Eq. 3.}$$

#### 2.1.1.2 Esfericidade e tamanho de poro

Além da porosidade, o tamanho e a distribuição dos poros também são considerados indicadores primordiais na caracterização de materiais porosos. Apesar dos parâmetros mencionados terem uma influência relativamente baixa nas propriedades mecânicas e térmicas do corpo poroso, a sua permeabilidade e a eficiência de filtragem são diretamente influenciadas por eles. Portanto, a caracterização do tamanho e distribuição dos poros tem recebido uma atenção crescente nos últimos anos. Nos filtros porosos, cuja função principal é reter partículas sólidas no fluido, o tamanho e distribuição dos poros determinam tanto a espessura do filtro quanto a eficiência de retenção das partículas. Além disso, a dinâmica da reação eletroquímica em um eletrodo poroso está intimamente relacionada à estrutura de poros desse eletrodo, sendo o tamanho dos poros o parâmetro com maior significância nesse contexto (NOVOTNY *et al.*, 2023; YASUDA *et al.*, 2021).

O tamanho do poro refere-se ao diâmetro nominal dos poros em um material, geralmente expresso como média ou equivalência. Representações comuns incluem o tamanho máximo do poro, tamanho médio do poro e a distribuição de tamanho dos poros (PENG *et al.*, 2022).

Caracterizar partículas, dependendo do quão complexo ou irregular seja seu formato, é crucial para o estudo dos materiais porosos. Richardson e Harker (2002) (RICHARDSONS, 2006) destacam que a simetria esférica é a maneira mais simples para realizar essa caracterização. A simetria esférica garante que, independentemente da orientação da partícula, ela se comporte de maneira uniforme em um fluido. Em outras palavras, poros com simetria esférica

proporcionarão uma distribuição uniforme de propriedades, como fluxo de fluido e permeabilidade, em todas as direções, contribuindo para uma resposta homogênea do material em aplicações práticas. Esse fato influenciou a preferência por parâmetros de caracterização baseados em esferas equivalentes.

A esfericidade é definida como o grau de semelhança de um poro com a forma de uma esfera (KERIMOV *et al.*, 2018) e assume valores entre 0 e 1, sendo o valor unitário correspondente a uma esfera perfeita. Um dos gráficos que melhor ilustra o comportamento da esfericidade é o gráfico de Powers, o qual classifica as partículas com valores de 0,12 a 1,00 em seis categorias, conforme ilustrado na Figura 3. A razão entre o limite superior e o limite inferior do raio (R) em cada categoria é aproximadamente 1,4. Cada categoria é exemplificada por duas partículas: uma com alta esfericidade e outra com baixa esfericidade (ZHENG *et al.*, 2022).


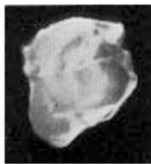
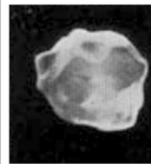
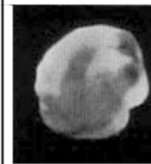
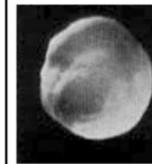
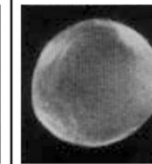
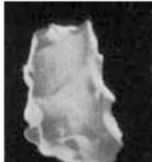



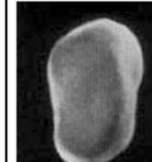
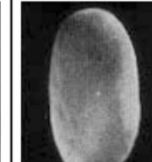
Alta esfericidade						
Baixa esfericidade						
R=	Muito angular 0,12 - 0,17	Angular 0,17 - 0,25	Sub angular 0,25 - 0,35	Sub arredondado 0,35 - 0,49	Arredondado 0,49 - 0,70	Muito arredondada 0,70 - 1,00

Figura 3: Gráfico de Powers para descrever qualitativamente a redondeza e a esfericidade (adaptada de ZHENG *et al.*, 2022).

No entanto, em relação à análise da estrutura dos poros, onde o volume de poros é comparado ao de uma partícula, a esfericidade também pode ser aplicada. Para isso, o fator de forma ( $\varphi$ ) pode ser definido pela seguinte equação (KONG *et al.*, 2018):

$$\varphi = \frac{A^3}{36\pi V_p^2} \quad \text{Eq. 4.}$$

Na equação 4,  $A$  representa a área da superfície dos poros e  $V_p$  o volume dos poros. Um fator de forma igual a 1 representa, conforme mencionado anteriormente, uma esfera perfeita,

enquanto valores maiores indicam formas irregulares de poros. Portanto, a esfericidade ( $\phi$ ) pode ser definida utilizando o fator de forma da seguinte forma (KONG *et al.*, 2018):

$$\phi = \left(\frac{1}{\varphi}\right)^{1/3} = \frac{\pi^{1/3}(6V_p)^{2/3}}{A} \quad \text{Eq. 5.}$$

### 2.1.1.3 Interconectividade

A interconectividade dos poros é um parâmetro muito importante no nível estrutural de um material poroso. Em aplicações de Bioengenharia, Engenharia de tecidos e medicina, por exemplo, a interconectividade dos poros, pode impactar significativamente no desempenho funcional do meio poroso, já que influencia a permeação de fluidos, a migração celular e o crescimento do tecido. De forma prática, este termo refere-se à presença de conexões ou canais que ligam as células ou poros individuais dentro da estrutura porosa (DA SILVA *et al.*, 2023; JIA *et al.*, 2021; ZHOU *et al.*, 2023).

Existem métodos específicos para avaliar a interconectividade em materiais porosos. Um deles é a Modelagem por Elementos Finitos (FEA), utilizada para simular o comportamento mecânico e fluidodinâmico de materiais porosos com diferentes níveis de interconectividade. Essa modelagem permite a otimização da geometria porosa para atender aos requisitos específicos de desempenho em diversas aplicações (KAKARLA *et al.*, 2022).

Outra abordagem consiste na Tomografia Computadorizada de Raios-X (TC). A TC consiste em uma técnica não destrutiva, a qual permite a visualização da estrutura interna de materiais porosos e a análise da conectividade dos poros. Através das imagens obtidas, é possível quantificar parâmetros como o volume de poros interconectados e a porosidade total do meio (NAIR *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2019).

A metodologia mencionada será empregada no desenvolvimento da presente pesquisa para a caracterização da porosidade do material em estudo e, portanto, será detalhada a seguir.

## 2.1.2 Caracterização via Tomografia Computadorizada por Raios-X

A Tomografia por Raios-X é uma tecnologia avançada de imagem que utiliza varreduras de raios-X e processamento de dados para visualizar a estrutura interna dos materiais. Formalmente conhecida como tomografia computadorizada por raios-X eletrônica e

popularmente denominada tomografia computadorizada (TC), essa técnica baseia-se na variação da absorção e transmissão dos raios-X pelos materiais. Essas variações são detectadas por um sensor e processadas por um computador para gerar imagens tridimensionais (3D) dos materiais em estudo (OU *et al.*, 2021).

A tomografia por raios-X tem-se revelado uma ferramenta poderosa para analisar a estrutura interna de materiais porosos. Como mencionado anteriormente, é possível caracterizar tais materiais pela sua densidade relativa (porosidade), morfologia e tamanho dos poros, além da interconectividade e anisotropia da estrutura de poros. As imagens digitais obtidas pela tomografia, disposta em um modelo tridimensional, possibilitam extrair os parâmetros geométricos da estrutura porosa (JINNAPAT *et al.*, 2012; PAK *et al.*, 2023). Um exemplo de imagem obtida por meio da tomografia por raios-X pode ser visualizado na Figura 4.

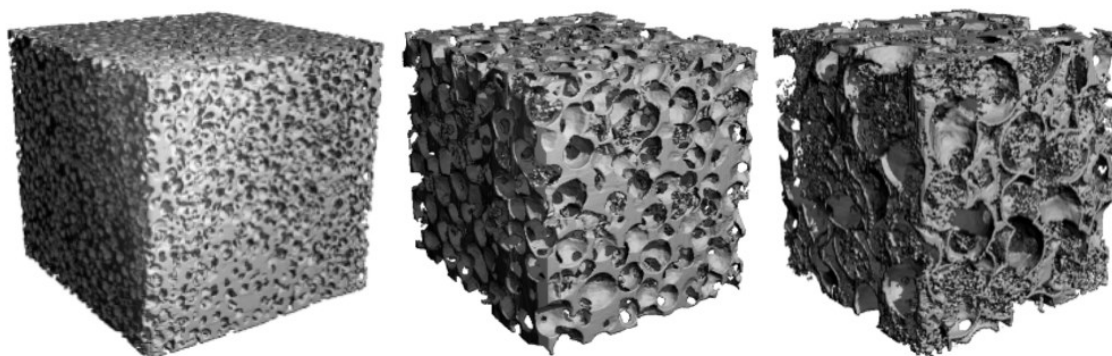


Figura 4: Imagens tomográficas de raios X de espumas (da esquerda para a direita) de esferas de 0,5–1,0, 1,4–2,0 e 2,5–3,1 mm compactadas a 32 MPa (JINNAPAT *et al.*, 2012).

#### 2.1.2.1 Cálculo dos principais parâmetros através da Tomografia Computadorizada por Raios-X

Para analisar os principais parâmetros que caracterizam um material poroso através da Tomografia Computadorizada por Raios-X, é necessário definir alguns elementos.

Um pixel representa um elemento de imagem bidimensional e é um componente essencial da câmera MicroCT, em que a dimensão lateral ( $p$ ) determina a resolução final da varredura. Para alcançar a resolução ótima, cada pixel do detector pode ser tratado individualmente, embora os sinais resultantes sejam fracos, o que prolonga os tempos de varredura. Ao aplicar o agrupamento de câmera (binning), as intensidades são aumentadas e os tempos de exposição são reduzidos. Por exemplo, com um agrupamento de câmera de 2x, o

tamanho de um pixel torna-se 2x2 pixels, e com 4x, o agrupamento de câmera é de 4x4 pixels (Figura 5) (NAIR *et al.*, 2020).

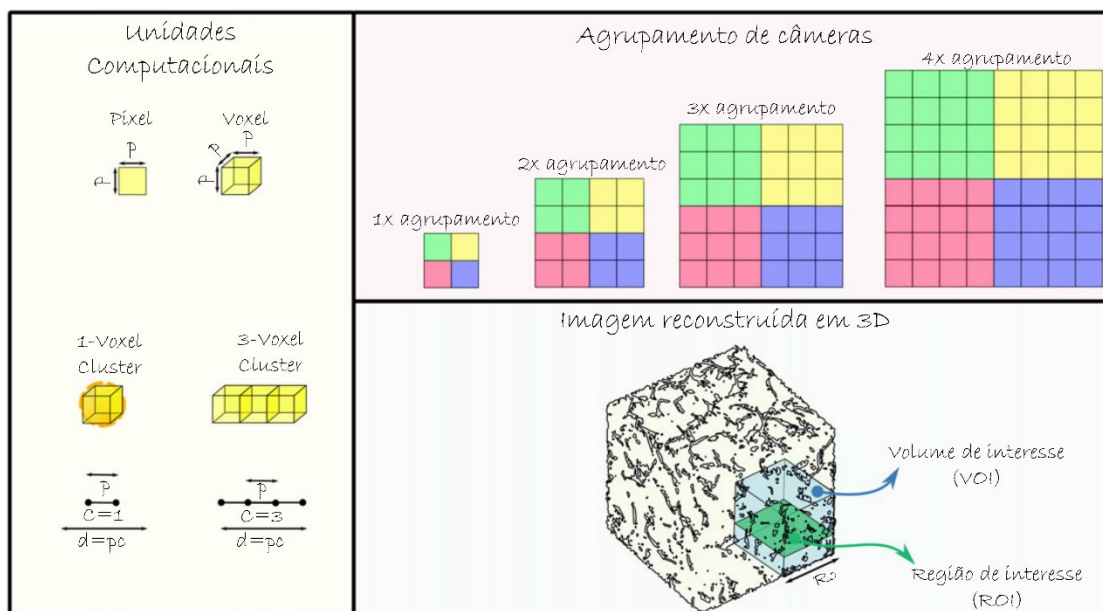


Figura 5: Um resumo da terminologia utilizada na Tomografia por Raios-X Microcomputadorizada ( Adaptado de NAIR *et al.*, 2020).

O agrupamento de câmera não está apenas associado a tempos de varredura reduzidos, mas também a tamanhos de arquivo menores, o que resulta em um processamento de imagem mais eficiente. Por outro lado, um voxel constitui um elemento de volume tridimensional utilizado na renderização computacional do *scaffold* reconstruído, podendo ser dimensionado para um objeto real mediante o tamanho do pixel. As operações computacionais podem envolver o uso de aglomerados de voxels esféricos, cujo tamanho ( $c$ ) é determinado pelo número de voxels ao longo de um diâmetro. Assim, um aglomerado de 2 voxels refere-se a um aglomerado com um comprimento de 2 voxels ao longo de seu diâmetro, com  $c=2$  (Figura 5). O diâmetro físico de um aglomerado de voxels pode, portanto, ser representado por  $d$ , onde (NAIR *et al.*, 2020) :

$$d = pc \quad \text{Eq. 6.}$$

Por fim, o volume de interesse (VOI), corresponde à seção do conjunto de dados macroscópicos selecionada pelo usuário como um elemento de volume representativo do conjunto de dados maior. Uma região de interesse (ROI), com comprimento lateral  $R_0$ , refere-se



a uma fatia 2D selecionada dentro do volume, que pode ser utilizada para operações computacionais adicionais (Figura 5) (NAIR *et al.*, 2020).

Os tamanhos dos poros podem ser determinados utilizando a ferramenta de análise de objetos 3D dentro do *software CTAnalyzer* (Bruker, Bélgica). Os dados são geralmente representados graficamente como o tamanho médio do poro  $\pm$  desvio padrão da distribuição de tamanhos dos poros (NAIR *et al.*, 2020).

Para medir a interconectividade, as ROIs devem ser submetidas a uma operação de "*shrink-wrap*". Resumidamente, esta operação utiliza um aglomerado esférico de voxels para identificar espaços de poros acessíveis dentro da VOI. O "*shrink-wrap*" em 3D pode ser realizado utilizando o mesmo *software* anterior (*CTAnalyzer*) (NAIR *et al.*, 2020).

Adotando a expressão para interconectividade de Fostad *et al.* (FOSTAD *et al.*, 2009), a interconectividade percentual ( $I'$ ) em um determinado tamanho de aglomerado de voxels  $c$  pode ser expressa como:

$$I' = \frac{V-V_c}{V-V_m} \times 100\% \quad \text{Eq. 7}$$

onde  $V$  é o volume total da VOI,  $V_m$  é o volume do material sólido e  $V_c$  é o volume medido após uma operação de "*shrink-wrap*" com tamanho de aglomerado de voxels  $c$ .

### **2.1.3 Métodos para obtenção de materiais poliméricos porosos**

#### **2.1.3.1 Métodos tradicionais**

##### **1- Gel Casting**

O método de Gel Casting (Figura 6) constitui um processo simples e econômico utilizado na preparação de materiais porosos, dispensando a necessidade de equipamento especializado. Inicialmente, uma solução polimérica é preparada e, em seguida, são adicionadas partículas com um diâmetro específico, principalmente sais solúveis em água (como cloreto de sódio, citrato de sódio, entre outros), à solução polimérica. Posteriormente, o polímero contendo as partículas é curado por secagem ao ar, secagem a vácuo ou liofilização para obter a espuma de polímero desejada. Por fim, o molde é imerso em um banho de água ou outros solventes pelo tempo necessário para dissolver as partículas. A porosidade e o tamanho dos poros podem ser

facilmente controlados pela quantidade e tamanho das partículas adicionadas à matriz (SAMPATH *et al.*, 2016).

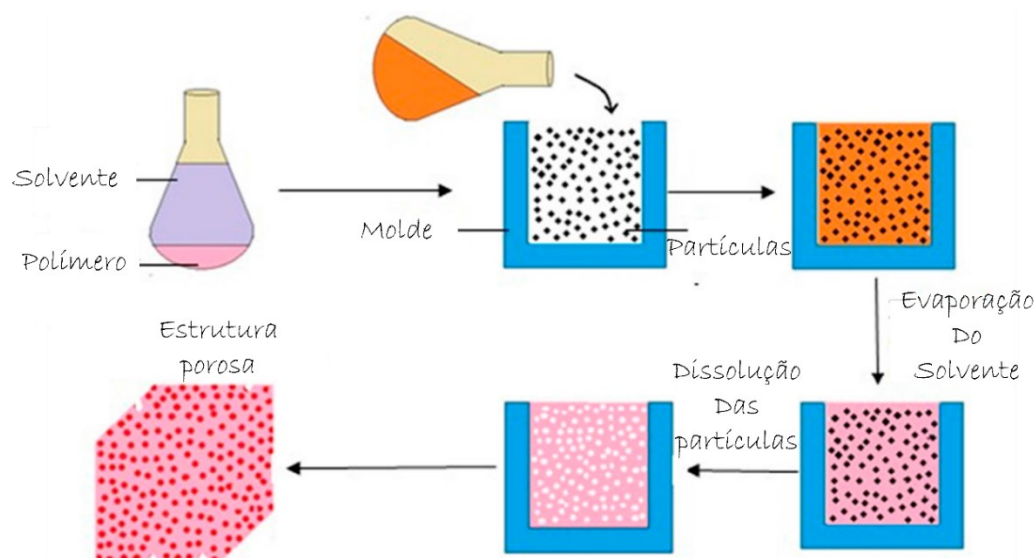


Figura 6: Diagrama esquemático do processo de Gel Casting (adaptado de SAMPATH *et al.*, 2016)

## 2- Método de separação de fase

A separação de fases induzida termicamente é um método simples e versátil para a preparação de membranas microporosas. O processo envolve a dissolução de um polímero em um solvente específico, com ponto de ebulição elevado e baixo peso molecular, em temperatura elevada para formar uma solução homogênea. Posteriormente, a solução polimérica quente é moldada e resfriada. Durante o resfriamento de uma solução homogênea em alta temperatura, ocorre a solidificação e separação de fases em uma fase rica em polímero e uma fase pobre em polímero. Após a remoção do solvente, por extração ou liofilização, uma estrutura microporosa é formada. Este método é aplicável a uma ampla variedade de polímeros (PU, PVA, PLA, etc.) incluindo aqueles com baixa solubilidade. O processo de separação de fases induzido termicamente pode ser utilizado para gerar estruturas macro e microporosas com uma porosidade geral de até 90% (RARIMA *et al.*, 2020).

Devido aos poucos fatores influenciadores — tais como diluentes, taxa de resfriamento, concentração de polímero e aditivos — é fácil controlar as estruturas da membrana. Como o diluente está intimamente relacionado à separação de fases, diferentes diluentes podem resultar em diferentes estruturas de poros (YANG *et al.*, 2013). As vantagens deste método incluem a

simplicidade do processo, alta reprodutibilidade, baixa taxa de defeitos, alta porosidade e distribuição estreita de tamanho de poros (KIM *et al.*, 2016).

### **3- Moldagem por fusão**

A moldagem por fusão é amplamente utilizada para preparar materiais porosos, abrangendo desde cerâmicas e metais até polímeros como o poliuretano (PU). Nesse processo, agentes porogênicos e polímeros granulados, ou em pó, são inseridos em um molde, seguidos por pressurização e aquecimento acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para moldar o material. Após a remoção do molde, o agente porogênico é lixiviado<sup>1</sup>, permitindo o controle da forma e do tamanho dos poros através da escolha de diferentes aditivos. Do ponto de vista industrial, a moldagem por fusão é o método mais conveniente e econômico para produzir materiais porosos, possibilitando a fabricação rápida de polímeros porosos em diversas formas e tamanhos. No entanto, esse processo é influenciado pela complexidade do projeto do molde. As vantagens incluem a eliminação do uso de solventes na preparação do material; contudo, as desvantagens incluem a formação de camadas não porosas na superfície, a dificuldade na lixiviação das formulações porosas e a necessidade de altas temperaturas (CLAEYS *et al.*, 2015).

### **4- Gás foaming**

O *gas foaming* (espuma por gás) (Figura 7) é uma técnica empregada na fabricação de materiais poliméricos porosos sem a necessidade de solventes, com aplicações em setores como aeroespacial, indústrias militares, automotiva, ferroviária e marítima (SAMPATH *et al.*, 2016). Essa tecnologia envolve o uso de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) de alta pressão (800 psi) para impregnar o polímero com gás. Ao atingir a saturação com  $CO_2$  sob alta pressão, as interações intermoleculares entre o  $CO_2$  e as moléculas de polímero aumentam, resultando em uma redução da temperatura de transição vítrea do polímero. A descompressão rápida provoca instabilidade termodinâmica e a formação de células de gás nucleadas que geram poros na matriz polimérica (SAMPATH *et al.*, 2016). Uma vantagem do *gás foaming* é a eliminação do uso de solventes, porém o tamanho dos poros pode ser de difícil controle.

---

<sup>1</sup> Lixiviação: processo pelo qual substâncias solúveis em água são removidas de um sólido por meio da passagem de água ou outro solvente através dele.

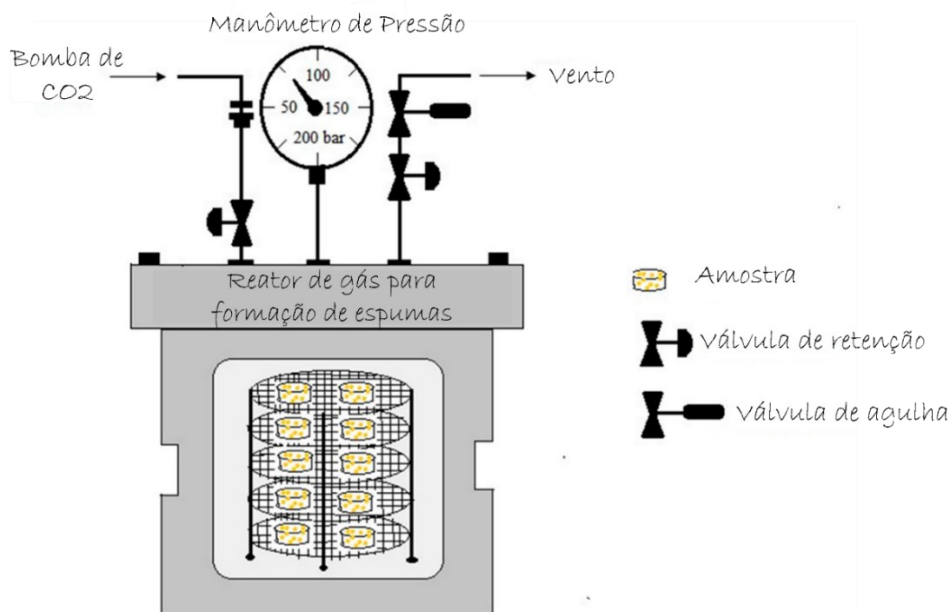


Figura 7: Esquema do dispositivo de formação de espuma de gás CO<sub>2</sub> (adaptado de SAMPATH et al., 2016).

## 5- Liofilização

Neste método, o polímero é dissolvido em seu solvente e água é adicionada. Em seguida, a solução polímero-solvente é homogeneizada com a água para formar uma emulsão. Antes da separação das duas fases, a emulsão é rapidamente resfriada para fixar a estrutura no estado líquido. Posteriormente, solvente e água são removidos por liofilização. A Figura 8 ilustra o diagrama esquemático do processo de emulsão com liofilização. Essa técnica pode ser empregada para alcançar um nível de porosidade acima de 90% e controlar o tamanho dos poros para aplicações específicas (QIAN *et al.*, 2011). A porosidade e a estrutura dos poros podem ser controladas pela concentração do polímero, pelo tipo de solvente, pela porcentagem da fase aquosa e pelos parâmetros de liofilização. As vantagens do método de liofilização incluem o uso reduzido de solventes tóxicos e os tempos mais curtos de secagem e lixiviação dos componentes porosos, enquanto as desvantagens envolvem a instabilidade da emulsão e a necessidade de surfactantes adicionais no sistema (ZHANG *et al.*, 2019).

## 6- Moldagem por injeção reativa (RIM)

A moldagem por injeção reativa é uma forma relativamente nova de produzir espumas plásticas estruturais. Neste processo, líquidos plásticos altamente reativos são misturados sob alta pressão e depois injetados em um molde para reagir, polimerizar e se transformar em plásticos expandidos. A RIM é caracterizada por uma ampla gama de aplicações, um ciclo de produção

curto (0,5–0,6 minutos), baixo custo, facilidade de inserção, reforço e baixo consumo de energia. Essa técnica pode ser utilizada na produção de PU, ureia-formaldeído, nylon, resina de classe estireno e resina epóxi, aplicáveis em peças automotivas, suprimentos de escritório, equipamentos de áudio, gabinetes de computador e móveis (LIU *et al.*, 2014).

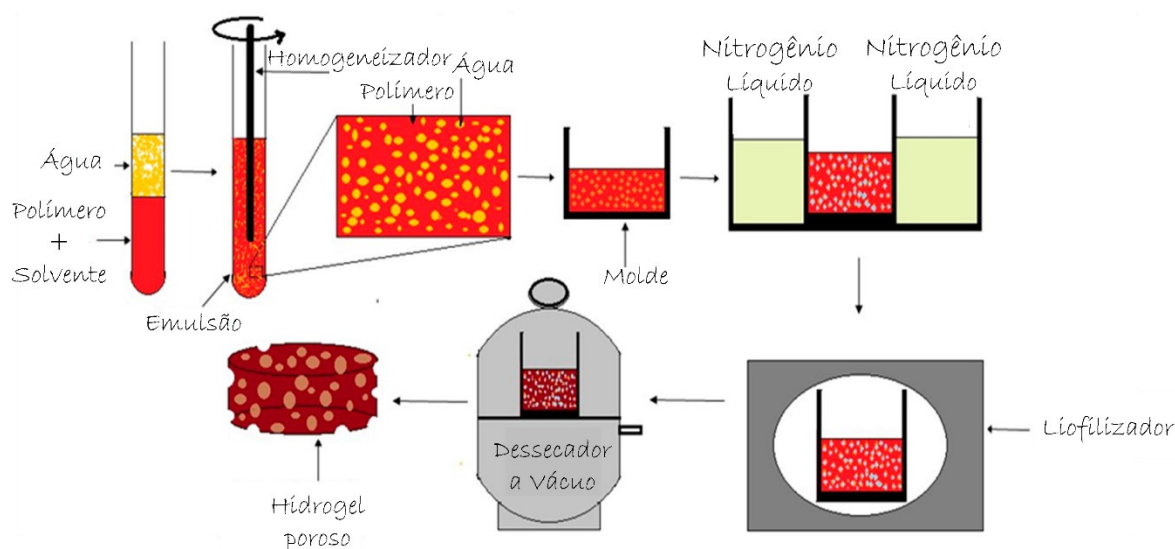


Figura 8: Esquema do processo de liofilização (adaptado de SAMPATH *et al.*, 2016).

## Tecnologias Avançadas

### 1- Eletrofiação

No processo de eletrofiação, a primeira etapa consiste na solubilização do polímero em um solvente apropriado para obter uma solução com concentração e viscosidade adequadas, essenciais para a formação de fibras durante o processo. A solução polimérica é então alimentada por uma seringa conectada a uma agulha, onde é forçada a escoar a uma taxa controlada por meio de uma bomba de infusão. A agulha, ligada a um terminal de alta tensão, é posicionada a uma certa distância de um coletor aterrado. Quando a solução emerge da agulha, uma gota é formada na ponta, e a aplicação de uma tensão elétrica cria um campo elétrico entre a agulha e o coletor. Sob essa influência, a gota eletricamente carregada sofre efeitos de repulsão eletrostática, resultando na formação do Cone de Taylor. Aumentando a tensão, um jato de material é ejetado da ponta da agulha em direção ao coletor, onde a membrana polimérica é coletada (Figura 9) (VENMATHI *et al.*, 2024).

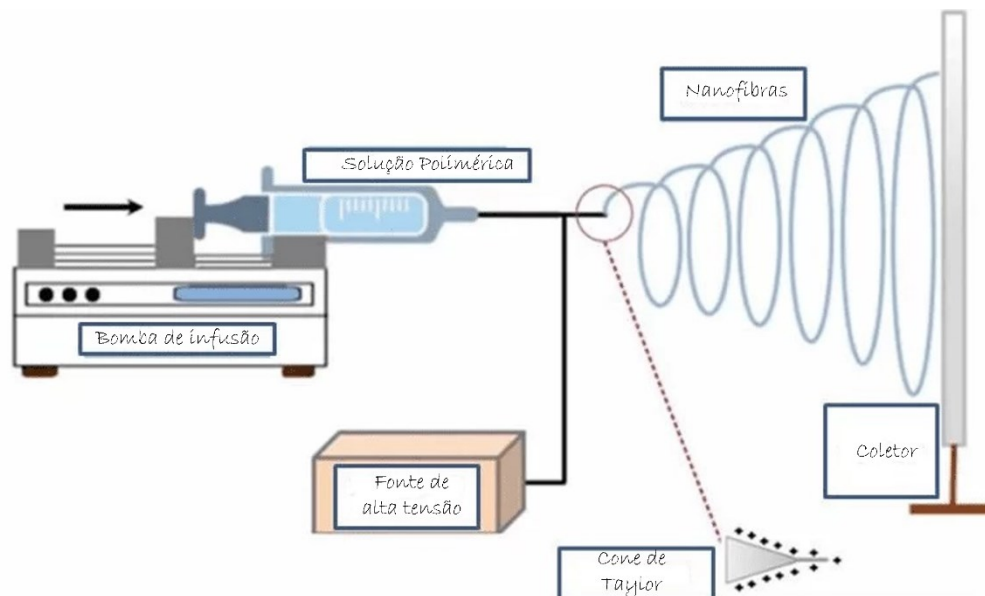


Figura 9: Esquemático do processo de eletrofiação (Adaptado de MANFREDI et al., 2023).

## 1- Manufatura Aditiva

A Impressão 3D, também conhecida como Manufatura Aditiva (MA), tem se desenvolvido rapidamente. Nos últimos anos, numerosos estudos relacionados às tecnologias de MA na formulação de materiais porosos têm sido conduzidos. Estruturas com geometrias altamente complexas e poros interconectados (macroporos), impossíveis de serem produzidos com métodos tradicionais de fabricação, como fundição e extrusão, podem ser obtidas utilizando a técnicas de fabricação aditiva. As técnicas baseadas em polímeros mais desenvolvidas incluem a robocasting, Fabricação por Filamento Fundido (FFF), Estereolitografia (SL) e Sinterização Seletiva a Laser (SLS). Dentre as diversas tecnologias de MA, aquelas relevantes para a fabricação de sólidos porosos estão apresentadas na Figura 10 (GAO *et al.*, 2023).

A Manufatura Aditiva será a técnica empregada nesta tese para a produção de peças porosas em escala macro. Portanto, dedicaremos um estudo mais detalhado a essa técnica na próxima seção.

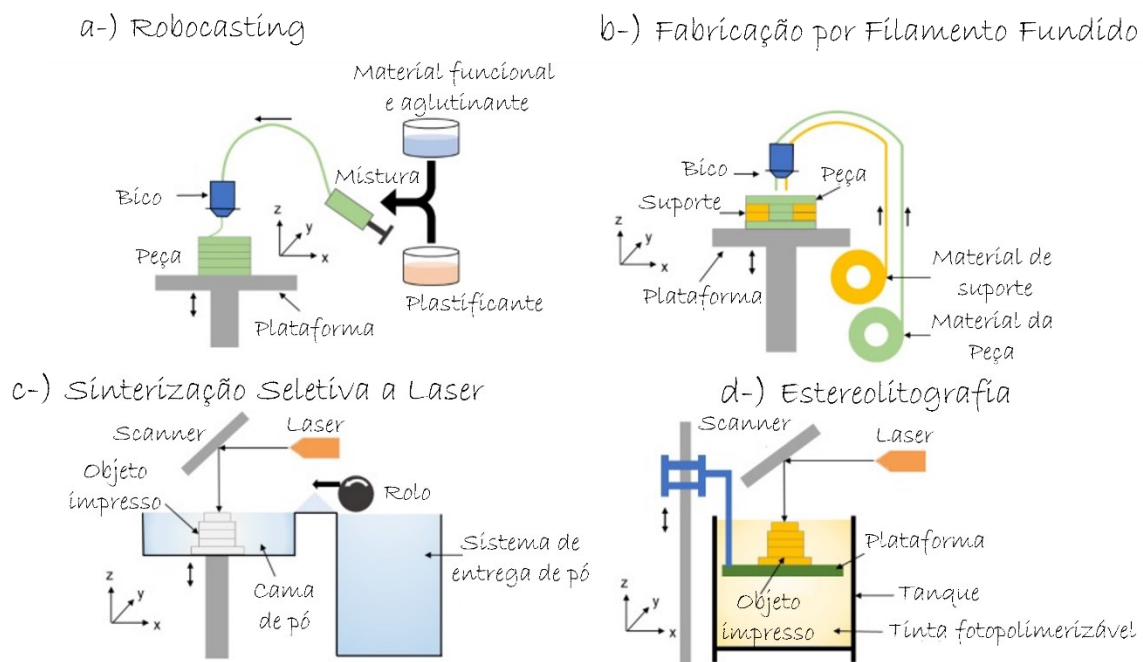


Figura 10: Diferentes técnicas de impressão 3D. (a) robocasting (b) fabricação por filamento fundido (c) Sinterização seletiva a laser e (d) estereolitografia (GAO et al., 2023).

## 2.2 MANUFATURA ADITIVA

Na engenharia de fabricação, uma das consequências que trouxe o desenvolvimento das tecnologias da informação e da comunicação (TIC's) foi o surgimento de softwares de modelagem CAD (*Computer-Aided Design*). As plataformas CAD permitiram a representação de um objeto tridimensional em sistemas computadorizados, eliminando, portanto, a etapa da interpretação geométrica e planificação em papel. Essas ferramentas podem ser consideradas como uma das bases para o surgimento das chamadas impressoras 3D, já que havia à disposição um modelo matemático capaz de definir a geometria tridimensional de um objeto mediante o computador. Com o surgimento dos sistemas CAM (*Computer-Aided Manufacturing*) foi possível a construção de objetos 3D digitais, partindo de um bloco bruto de material, o que ficou conhecido como tecnologias de fabricação subtrativas. Contudo, com as limitações destes processos de remoção de material, foi só questão de tempo até o aparecimento de técnicas de manufatura baseadas na adição de material (FENOLLOSA *et al.*, 2015).

Inicialmente, a fabricação aditiva era, quase exclusivamente, usada para descrever técnicas relacionadas com a prototipagem rápida. No entanto, hoje em dia, a Impressão 3D

evoluiu para o que é conhecido, principalmente em termos industriais, como Manufatura Aditiva (MA) em sua versão industrial. A ASTM (*American Society for Testing and Materials*) define a Manufatura Aditiva (MA) como: "um processo de união de materiais para construção de objetos, obtidos a partir de um modelo tridimensional, geralmente camada sobre camada, diferenciando-se assim das tecnologias subtrativas" (ASTM, 2013). Dessa forma, a fabricação de um objeto, tanto do ponto de vista físico quanto geométrico, pode ser realizada de forma subtrativa, aditiva e/ou por processos de conformação (PORRAS, 2012). A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) estabelece uma classificação que compreende sete categorias de MA. As categorias e suas respectivas definições são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1: Classificação dos processos de Manufatura Aditiva conforme a norma técnica ABNT 59200: 2018.

<b>Categoria</b>	<b>Definição</b>
Deposição por energia direcionada (Direct energy deposition)	A energia térmica focada é usada para unir materiais por fusão, à medida que estão sendo depositados.
Extrusão de material (Material extrusion)	O material é depositado seletivamente por meio de um bico extrusor ou orifício.
Fotopolimerização e cuba (Vat photopolimerization)	O fotopolímero líquido em uma cuba é curado seletivamente por polimerização ativada por luz.
Fusão em leito de pó (Powder bed fusion)	A energia térmica funde seletivamente regiões do leito de pó.
Jateamento de material (Material jetting)	As gotas de material de fabricação são depositadas.
Jateamento de aglutinante (Binder jetting)	Um agente de ligação líquido é depositado seletivamente para unir materiais em pó.
Laminação de chapas (Sheet lamination)	Folhas de material são ligadas para formar uma peça.

Fonte: ABNT (2018)

A dificuldade de fabricar uma peça pode ser avaliada de diversas formas: segundo o tipo de material a ser processado, sua geometria, o acabamento das superfícies, a conformidade dimensional, a necessidade de pós-tratamento, o prazo de entrega, entre outros fatores. No que diz respeito à geometria da peça, os processos tradicionais de manufatura geralmente enfrentam limitações, pois a complexidade de sua forma é restringida pelas ferramentas ou moldes utilizados. Além disso, a complexidade geométrica da peça pode prolongar o processo de fabricação e, conseqüentemente, aumentar seu custo no mercado (PEREIRA *et al.*, 2019).

Por outro lado, nos processos de Manufatura Aditiva, uma maior complexidade geométrica da peça geralmente não se traduz em um aumento da dificuldade de fabricação. Isso ocorre porque as técnicas MA permitem a construção de objetos camada por camada, sem a



necessidade de ferramentas ou moldes específicos, conferindo, portanto, maior flexibilidade para a produção de geometrias complexas (GIBSON *et al.*, 2021).

Nos processos de fabricação de produtos poliméricos tradicionais, diversos fatores devem ser considerados, como lacunas internas, acabamento de superfície, dimensões e forma, propriedades mecânicas, consumo de material, tempo de fabricação, entre outros. Todos esses aspectos precisam ser claramente definidos durante o processo de produção (BLANCO, 2019).

Na construção de componentes por MA o desperdício de material é minimizado, como ilustrado na Figura 11. Além disso, muitos fatores importantes, como tolerâncias dimensionais, seleção do tipo de material e quantidade, custo e tempo de fabricação, são considerados e otimizados durante a fase de simulação no software CAD (Desenho Assistido por Computador). Isso significa que essas preocupações não precisam ser tratadas durante a produção física da peça, pois já foram abordadas e resolvidas no ambiente virtual da simulação. No entanto, é crucial analisar a peça para selecionar o processo de impressão 3D mais adequado à sua construção.

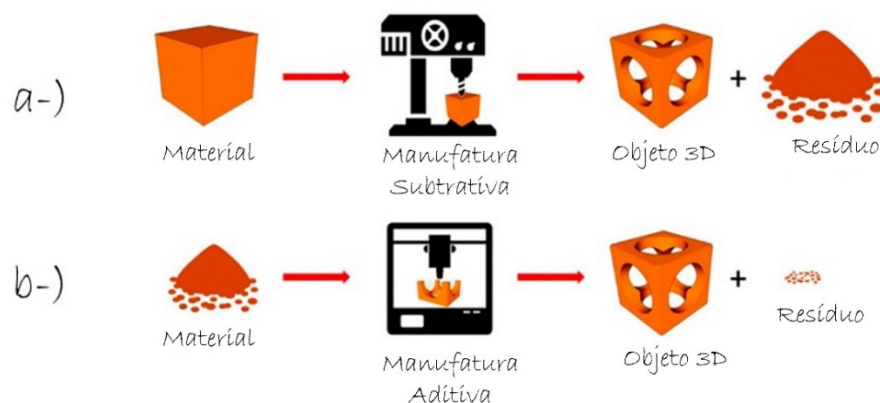


Figura 11: Comparação entre tecnologias convencionais (a) e aditivas (b) (adaptado de BLANCO, 2019).

Em técnicas tradicionais, pode ser necessário realizar a união de diversos componentes para formar o produto final. Muitas dessas peças precisam ser fabricadas em partes separadas devido à impossibilidade de sua integração desde o início do processo, exigindo ajustes posteriores para realizar a montagem. A fabricação aditiva possibilita, na maior parte dos casos, que o objeto a ser construído seja concebido como um conjunto integrado, eliminando a necessidade de pós-processamentos, montagens e estoques intermediários correspondentes (BLANCO, 2019).

O primeiro objeto produzido por prototipagem rápida consta de 9 de março de 1983 e foi desenvolvido por Charles W. Hull, o qual desenvolveu uma espécie de taça mediante a consolidação de múltiplas camadas de um material fotopolimérico de base acrílica. Posteriormente o processo foi patenteado o 11 de março de 1986 e o termo foi denominado Estereolitografia (SLA).

Após a comercialização dos primeiros equipamentos de SLA nos Estados Unidos, a indústria japonesa entrou no mercado no ano 1988 oferecendo seus próprios equipamentos para SLA. Essas novidades não chegaram na Europa com força e somente no ano 1990 a empresa da Alemanha EOS (*Electro Optical Systems*) desenvolveu seus próprios sistemas de SLA. Posteriormente a isto, começam a surgir novas técnicas de manufatura aditiva, levando a novas aplicações. Aparece a tecnologia FDM (*Fused Deposition Modeling*) da empresa americana *Stratasys*<sup>®</sup>, na qual é realizada a extrusão do filamento termoplástico que é transformado em um cabeçote extrusor e logo solidifica camada a camada até conformar o objeto, e o LOM (*Laminated Object Manufacturing, da estadounidense Helisys*), no qual folhas de papel são cortadas com um laser e logo juntadas. Todas essas técnicas surgiram no ano 1991 (WOHLERS *et al.*, 2014).

No ano 1992 surgiram os sistemas de Sinterização Seletiva a Laser (SLS) (*Selective Laser Sintering*), pela empresa americana DTM, método que une polímeros mediante um laser. Nos anos seguintes a impressão 3D começou a ser utilizada em campos como a aeronáutica e a medicina. Na mesma década ocorreu o surgimento de movimentos *open source*, sendo em 2005 o projeto RepRap do Dr. Adrian Bowyer apresentando a primeira impressora auto replicável baseada na extrusão de material (WOHLERS *et al.*, 2014).

Tempos depois, apareceram em cena equipamentos como a *MakerBot* em Estados Unidos e posteriormente a *BCN3D*, primeira impressora *open source* na Espanha. Após isto, os preços das impressoras 3D têm diminuído e seu desempenho melhora dia a dia, onde os usuários procuram incluir aplicações nunca imaginadas por Charles W. Hull (Pai da impressão 3D). Nos últimos anos tem-se apresentado projetos como casas pré-fabricadas impressas, automóveis e a utilização de múltiplos componentes e peças impressas em 3D em companhias como a *Boeing* e a *Airbus* (WOHLERS *et al.*, 2014).

Embora exista grande variedade de processos dentro da Manufatura Aditiva, todos seguem um padrão enquanto a fases do processo. De forma geral dividem-se, basicamente, em três fases (ZHOU, L. *et al.*, 2024):

Fase 1 (etapa de digitalização): a primeira etapa corresponde à concepção do objeto, geralmente realizada em uma plataforma de modelagem CAD (Figura 12). Também é possível a execução desse passo por engenharia reversa, isto é, tendo o objeto físico é realizando um escaneamento tridimensional do modelo. Na sequência, o elemento 3D é, convencionalmente, transformado em um formato de arquivo do tipo “.STL”.



Figura 12: Concepção da fase de digitalização do modelo CAD (adaptado de BLANCO, 2019).

Obtido o modelo 3D, a próxima etapa consiste no planejamento do processo de MA, que ocorre em um software de fatiamento. Durante esse passo é definida a posição do objeto na plataforma de construção do equipamento de impressão que será utilizado, assim como a sua orientação de construção e a necessidade ou não da utilização de suportes.

Além disso, são ajustados os parâmetros para a impressão 3D do modelo, específicos de cada tecnologia, os quais determinam a qualidade do produto fabricado. Ao final desse processo, o modelo sólido 3D é dividido em uma série de camadas, com características construtivas especificadas pelo usuário do sistema, convertidas em um formato de arquivo que será interpretado pela impressora 3D para produzir a peça desejada.

Fase 2 (Fabricação): a fabricação, dependendo da tecnologia MA, pode ser considerada a etapa final do processo. É a etapa onde a peça será construída, com os parâmetros já definidos anteriormente. A Figura 13 ilustra o processo de construção de uma peça por FDM.



Figura 13: Evolução do processo de fabricação de hélices utilizando a tecnologia FDM (BLANCO, 2019).

Fase 3 (Acabamento): como última fase (que nem sempre é necessária), tem-se os pós-processamento. Consistem, por exemplo, em operações de pós-cura para resinas, tratamentos térmicos, remoção de suportes, polimento, recobrimento, entre outros.

As tecnologias aditivas, ao contrário das tecnologias subtrativas, permitem a deposição controlada de material. As principais vantagens dessas técnicas frente às tradicionais seriam (LIPSON *et al.*, 2015):

**A complexidade da fabricação não é sempre diretamente proporcional ao custo:** em um processo de manufatura convencional, quanto mais complexa a geometria do objeto, mais difícil é sua criação. Com as tecnologias aditivas, a complexidade geométrica do elemento a ser reproduzido não implica diretamente em um custo adicional. Muitas vezes, as formas complexas e/ou ornamentadas (como estruturas celulares, *lattice*, *voronoi*, entre outras) de uma peça impressa exigem uma quantidade menor de material para sua realização, o que, por sua vez, reduz os custos do processo. Isso representa uma quebra total com a estrutura de custos das técnicas tradicionais e, conseqüentemente, com a maneira pela qual os preços dos objetos manufaturados são calculados;

**A variedade é gratuita:** uma característica distintiva das técnicas de manufatura aditiva é sua grande versatilidade. Isso significa que uma impressora 3D tem a capacidade de criar objetos com formas praticamente ilimitadas. Além disso, ela pode produzir várias cópias desses objetos, todas diferentes entre si e tão geometricamente complexas quando necessário. Esse fenômeno é impossível de alcançar com os processos tradicionais de fabricação, onde há a necessidade de seguir padrões comuns entre as peças ou lotes fabricados de forma sequencial;

**Redução da necessidade de montagem:** dependendo da tecnologia de Manufatura Aditiva (MA) utilizada, conjuntos de montagem podem ser produzidos de forma integrada e

interconectada em uma única impressão. Isso contrasta com a produção em massa tradicional, que é baseada em linhas de montagem, onde máquinas em fábricas modernas criam objetos idênticos que são posteriormente montados por robôs ou humanos. Com essa abordagem convencional, quanto mais peças um produto tiver, mais caro será para montá-lo e fabricá-lo, devido ao tempo e aos custos associados à montagem. No entanto, ao utilizar a manufatura aditiva, cria-se a possibilidade de produzir objetos em camadas, o que permite integrar componentes complexos, como dobradiças e pinos, diretamente no produto durante o processo de impressão. Por exemplo, é viável fabricar uma porta completa com suas dobradiças e pinos de maneira contínua, eliminando a necessidade de montar as peças separadamente em operações adicionais. Essa capacidade dos sistemas de Manufatura Aditiva contribui para encurtar as cadeias de abastecimento, reduzindo os custos associados à mão de obra e ao transporte;

**Elaboração sob demanda:** a versatilidade das máquinas de Manufatura Aditiva permite a impressão de pequenos lotes de peças, isto é, apenas a quantidade necessária. O processo de fabricação pode ocorrer no local onde os objetos serão utilizados, sendo possível aplicar diferentes níveis de especialização e personalização aos produtos. Estas ações não requerem nenhuma coleta prévia de estoque. A MA levanta ainda a possibilidade de transferir todos os custos de produção para o usuário, dessa forma o usuário passa de simples consumidor a produtor dos seus próprios objetos de consumo;

**Redução de resíduos:** uma vez que a fabricação aditiva é realizada pela deposição localizada de material em camadas, um grau de eficiência muito alto é obtido em termos de desperdício da matéria prima. Tal característica é impossível em técnicas subtrativas, onde o ponto de partida do processo é um bloco bruto de material, no qual toda matéria desnecessária para a formação do produto é removida, gerando grandes quantidades de rejeitos;

**Reprodução física com boa precisão:** assim como um arquivo de música digital pode ser copiado e tocado infinitas vezes sem perder qualidade de áudio, com a Manufatura Aditiva objetos são digitalizados, editados e duplicados criando réplicas quase exatas do modelo original.

Embora as tecnologias aditivas possam parecer a solução para muitos dos desafios enfrentados pela humanidade, atualmente elas representam um conjunto de tecnologias ainda em desenvolvimento, quando comparadas à estabilidade e aplicabilidade das técnicas tradicionais de fabricação. Por essa razão, é importante destacar algumas das principais limitações da manufatura aditiva, pois essas limitações delineiam os desafios e objetivos a serem superados no futuro imediato pelos centros de pesquisa e desenvolvimento que se dedicam a essa área.

**Produtividade:** uma das características das tecnologias de manufatura aditiva é a relação entre velocidade e acabamento. Quanto melhor for o acabamento das superfícies exigido pela peça, mais lento será o processo. Essa limitação é imposta, geralmente, pela espessura da camada. Camadas mais finas reproduzem melhor os detalhes das peças, porém, aumentam o tempo de impressão. Este é um dos aspectos de maior restrição à adoção de processos aditivos na indústria, pois por mais rápido que adicionemos material ou percorramos a superfície da camada, a quantidade destes depende de sua espessura, o que retarda o processo. Algumas tecnologias aditivas podem necessitar de pós-processamentos: sinterização, cura UV, infiltração, limpeza, retirada de suportes, polimentos, revestimentos e pintura são alguns desses processos comuns.

**Materiais:** atualmente existe uma ampla gama de materiais que podem ser usados em MA, contudo, estes materiais cobrem uma porcentagem muito pequena daquilo que se pode alcançar com os métodos convencionais de fabricação (BERMAN, 2012). A Manufatura Aditiva é uma tecnologia relativamente nova, sendo esta limitação solucionável ao longo do tempo.

**Restrição de tamanho das peças:** poderia ser uma limitação importante em algumas das tecnologias de Impressão 3D, entretanto, essa limitação tem sido reduzida. O tamanho máximo de uma peça é limitada pelo volume de trabalho das impressoras 3D (plataforma de construção e limites do eixo de empilhamento das camadas). Há também limitações quanto ao tamanho mínimo de peças por MA. Dependendo da técnica, essas restrições são devidas a fatores como o diâmetro mínimo que um feixe de luz de um laser pode solidificar sem afetar as partículas vizinhas, a espessura mínima da camada fabricada ou o diâmetro do material pulverizado (grãos mais grossos são mais fáceis de manipular, mas limitam a qualidade dos detalhes e o nível de resolução; por outro lado, pequenos grãos aumentam a qualidade dos detalhes, mas, sendo muito mais delicados, sua manipulação é mais complicada).

**Remoção das peças:** os modelos são fixados à plataforma de construção da impressora e, em alguns casos, esse processo pode ser auxiliado com o uso de suportes. Na impressão 3D com metais, por exemplo, a remoção das peças e dos suportes é feita com processos de usinagem. A operação de usinagem, por sua vez, requer o uso de acessórios e ferramentas especiais, bem como requisitos na geometria da peça, como espessuras mínimas, entre outros. Mesmo que os suportes não sejam fabricados com materiais caros, esses resíduos devem ser levados em consideração.

**Produtos multimateriais e sua reciclagem:** a possibilidade de fabricar peças com múltiplos materiais abre um vasto leque de possibilidades e representa um enorme avanço na obtenção de produtos com propriedades localizadas. Contudo, isso pode ser uma desvantagem no final do ciclo de vida do produto, já que o uso de vários materiais dificulta a sua reciclagem, tornando-a mais complexa e cara;

**Propriedade intelectual, segurança e novas fronteiras jurídicas:** a Manufatura Aditiva reduz a distância entre o imaginável e o realizável a limites antes desconhecidos. A digitalização de objetos é um grande desafio para legislações que buscam definir questões filosóficas como proteção, segurança ou propriedade. Com o desenvolvimento das TIC's, em uma era em que a informação está cada vez mais democratizada, um produto pode ser totalmente definido em um arquivo e a divulgação deste arquivo digital exige novos controles e limites. Outro risco associado à MA é a segurança do consumidor, algo que a maioria dos países industrializados dá por certo. Eles esquecem os cuidados legais que foram tomados ao longo dos anos para garantir que os produtos que compramos funcionem conforme especificado e, conseqüentemente, se eles falharem, investigar o que falhou e quem é o responsável. Isso também introduz a necessidade de delimitar até que ponto um usuário qualificado pode ou não ter o poder de fabricar qualquer objeto nesse sentido. Por outro lado, também representa um novo desafio no cumprimento das leis de propriedade intelectual, pois as tecnologias aditivas facilitam a presença de falsificadores.

### 2.2.1 Manufatura Aditiva por Extrusão

As tecnologias de Manufatura Aditiva por extrusão são amplamente adotadas no mercado atual. A primeira tecnologia a surgir foi a Moldagem por Fusão e Deposição (FDM), concebida por S. Scott Crump em finais dos anos 1980. Posteriormente, na década de 1990, a *Stratasys*® a comercializou, registrando a sigla FDM (*Fused Deposition Modeling*) (TURNER; STRONG; GOLD, 2014). Em seguida, a comunidade de membros da *RepRap*, em busca de uma terminologia de uso legal sem restrições devido aos princípios do movimento de código aberto, cunhou a sigla FFF (*Fused Filament Fabrication*).

Entre as vantagens da técnica de Fabricação por Filamento Fundido (FFF) tem-se: facilidade de uso, menor exigência de processos químicos após a impressão, custo reduzido do equipamento de impressão e dos materiais a serem utilizados e sua funcionalidade (GULSHAN

*et al.*, 2021; SANTANA *et al.*, 2018). Por outro lado, a tecnologia FFF apresenta limitações importantes. Primeiramente, o tamanho máximo dos componentes fabricados é determinado pelo tamanho da impressora. Componentes maiores requerem tempos de impressão mais longos devido à velocidade limitada de alimentação do filamento e capacidade de aquecimento do material. Isso pode comprometer a integridade das estruturas depositadas e resultar em menor produtividade em comparação com processos tradicionais de fabricação. Além disso, a precisão dimensional das peças FFF é inferior devido aos perfis arredondados dos filamentos, resultando em cantos arredondados e vazios entre filamentos adjacentes. Isso leva a propriedades mecânicas e acabamento de superfície inferiores em comparação com processos como a moldagem por injeção. Por fim, a fabricação em camadas pode gerar componentes com propriedades anisotrópicas, com propriedades na direção Z geralmente mais fracas do que no plano X-Y, especialmente se houver uma direção preferencial de deposição de camadas.(STANSBURY *et al.* 2016; TOFAIL *et al.*, 2018).

#### 2.2.1.1 Etapas de impressão

A técnica FFF permite a produção de uma peça, desde sua concepção nos softwares de modelagem até a sua impressão propriamente dita. Parte-se do aquecimento do filamento do material termoplástico até atingir um estado pastoso e, posteriormente, sua extrusão e deposição por uma matriz calibrada responsável por formar as camadas (GIBSON *et al.*, 2021; SANTANA *et al.*, 2018).

O processo pode ser dividido em quatro etapas:

##### **Levantamento das possibilidades**

Inicialmente deve-se conhecer o tipo de peça que será desenvolvida, seu custo de fabricação, o tempo de produção e o nível de detalhe que o objeto irá precisar. Partindo desse levantamento, tem-se uma noção maior do processo como um todo, permitindo assim, e fazer as escolhas corretas para alinhar as etapas de modelagem, configuração do software e a impressão propriamente dita.

##### **Modelagem 3D e tratamento em softwares de impressão**

A modelagem 3D é fundamental e geralmente realizada com softwares CAD (*Computer Aided Design ou Desenho Assistido por Computador*), como *AutoCAD*, *SolidWorks*, *Autodesk*



*Inventor* e *CATIA V5*. Esses programas permitem criar um modelo virtual em 3D do produto, facilitando a visualização e análise do modelo final, além de auxiliar no processo de impressão 3D. Posteriormente, esse modelo é convertido para um formato de arquivo, comumente .STL, que pode ser lido pelo software de planejamento de processo da impressora 3D.

### **Tratamento em softwares de impressão**

Após a modelagem 3D, o produto deve ser analisado em softwares específicos de impressão 3D que contam com as características da impressora e conseguem simular como será realizada a fabricação. Essa simulação permite correções das imperfeições na modelagem da peça que não foram previstas.

Além disso, em peças mais complexas, pode existir a exigência da fabricação de suportes e apoios para facilitar o trabalho de impressão. Estes suportes e ou apoios podem ser projetados durante essa etapa específica do projeto para garantir a qualidade na impressão com o acabamento solicitado.

### **A impressão**

No processo FFF, um filamento termoplástico é processado no cabeçote de extrusão, que ao ser aquecido, o transforma de um estado sólido a um estado pastoso, sendo então extrudado através do bico com dimensões calibradas. Simultaneamente, o material é depositado sobre a plataforma de construção com padrão específico. Os movimentos do cabeçote extrusor são controlados por Controle Numérico Computadorizado (CNC), permitindo seu deslocamento no plano XY. Inicialmente, o material é depositado na plataforma de construção para criar a primeira camada do modelo. Concluída a primeira camada, as estruturas restantes são depositadas sequencialmente, umas sobre as outras, empilhando-se até que o objeto tridimensional esteja totalmente construído (GIBSON *et al.*, 2021; GULSHAN *et al.*, 2021; MALAGUTTI *et al.*, 2023). Uma representação esquemática de um sistema FFF é ilustrada na Figura 14 a.

Este tipo de processo permite a utilização de diferentes materiais e cores, favorecendo a construção de peças com suportes facilmente removíveis, por exemplo materiais solúveis em água (STANSBURY *et al.*, 2016) (ver Figura 14 b).

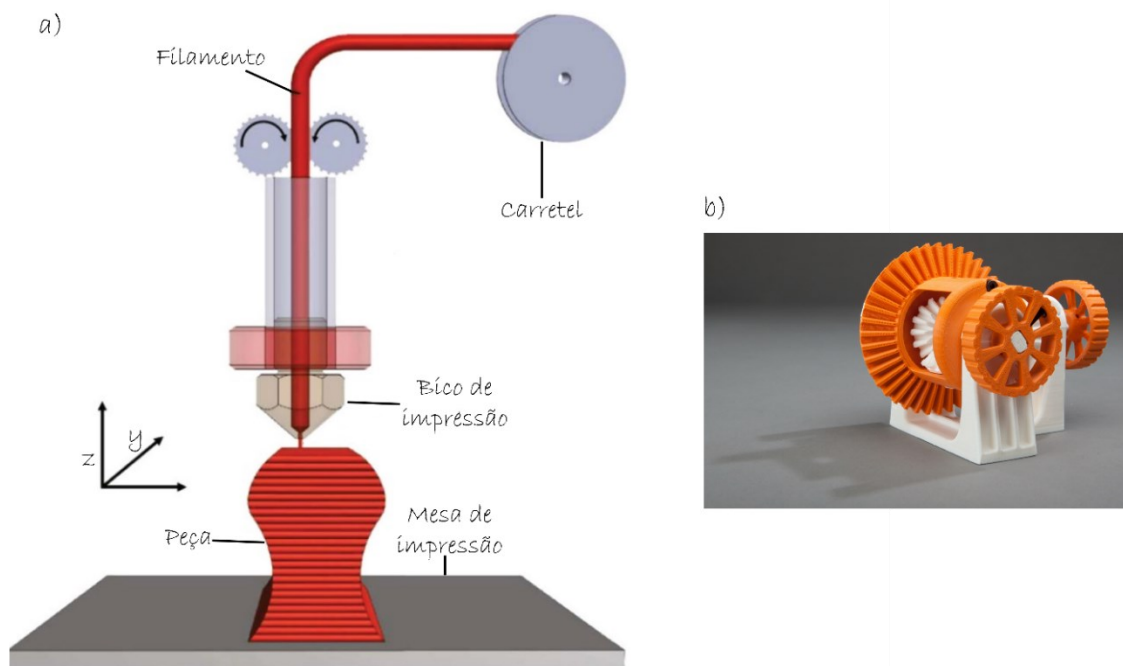


Figura 14: a) Tecnologia FFF (adaptado de KATTINGER et al., 2023), b) peça impressa por FFF (3DPRINTERGEEKS, 2019).

### 2.2.2 Parâmetros de impressão

Os parâmetros de impressão são de grande influência nas propriedades finais da peça desenvolvida. A tecnologia FFF apresenta diversos parâmetros que podem ser modificados durante o processo para a obtenção de peças com as especificações requeridas para uma determinada aplicação. Entre esses parâmetros destacam-se (SANTANA *et al.*, 2018):

- a) Orientação de construção: define inclinação e posicionamento da peça na plataforma de construção da impressora 3D, tendo como base seus eixos X, Y e Z. Geralmente, os eixos X e Y são paralelos à plataforma e o eixo Z corresponde à direção de construção das camadas da peça;
- b) Largura de varredura: indica a largura da seção transversal dos filamentos depositados. O parâmetro é influenciado pelo diâmetro do bico de extrusão;
- c) Espessura da camada: representa a altura das camadas depositadas ao longo do eixo Z, ajustada tipicamente a um valor menor que 80% do diâmetro do bico de extrusão;
- d) Ângulo de varredura: determina a direção dos filamentos depositados dentro das camadas em relação ao eixo X da plataforma de construção;

- e) Densidade de preenchimento: refere-se à porcentagem do volume interno da peça preenchida com material de construção, variando de 0% (peça oca) a 100% (máximo de material possível);
- f) Estratégia de preenchimento: define o padrão utilizado para preencher a peça, podendo ser, geralmente, *raster (zig-zag)*, contorno/concêntrico (perímetro da peça) ou uma combinação dos dois;
- g) Velocidade de impressão: indica a velocidade linear do cabeçote de extrusão durante a deposição do material nas camadas;
- h) Temperatura de extrusão: corresponde à temperatura na qual o filamento do material é aquecido durante o processo FFF, dependendo de fatores como o tipo de material e a velocidade de impressão.

A temperatura de extrusão, juntamente com a temperatura da base (plataforma) de construção, garante que o material apresente a viscosidade apropriada para manter o fluxo constante e proporcionar uma boa adesão entre as camadas depositadas. A velocidade de impressão influencia no acabamento da superfície, bem como na adesão entre as camadas. A altura das camadas influencia drasticamente no acabamento da peça final, geralmente quando menor a altura da camada melhor é o acabamento. Por outro lado, a orientação, forma e porcentagem de impressão influenciam principalmente nas propriedades mecânicas da peça (CHACÓN *et al.*, 2017).

### **2.2.3 Porosidade e Manufatura Aditiva**

A capacidade da Manufatura Aditiva em produzir diversas geometrias complexas torna-a adaptável ao projeto de peças baseadas em sistemas poliméricos porosos. Em primeiro lugar, é importante mencionar que existem dois tipos diferentes de porosidade no contexto da MA. No primeiro tipo, os poros são gerados por fenômenos intrínsecos do próprio processo. Mesmo que o preenchimento da peça seja definido como 100%, existem locais onde nenhum material é depositado durante a construção. Em relação à técnica de FFF, observa-se no processo um empilhamento de camadas e a formação de estruturas compostas por filamentos oblongos com poros entre eles. No entanto, também há a possibilidade de introduzir porosidade intencionalmente para formar estruturas celulares definidas. Diferentes geometrias podem desempenhar funções como isolamento ou introduzir leveza à peça. Até o momento, várias

abordagens foram relatadas para gerar estruturas porosas através da Impressão 3D: 1) estruturas porosas arquitetadas, 2) espumas sintéticas, 3) pós-espumamento de estruturas sólidas pré-formadas e 4) espumamento *in situ* de filamentos contendo agente expansivo (NOFAR *et al.*, 2022). A seguir serão detalhadas as duas abordagens utilizadas para a geração de estruturas porosas trabalhadas nessa tese.

#### 1- Estruturas porosas arquitetadas

Ao considerar estruturas porosas arquitetadas no contexto da MA, a porosidade é reconhecida como um conceito completamente distinto. Componentes fabricados a partir dessas estruturas geralmente são construídos adicionando células unitárias. Em princípio, todos os processos de MA podem ser utilizados para gerar tais estruturas. Devido à alta liberdade de projeto proporcionada pela MA, praticamente não há restrições geométricas para o design das células unitárias. Diversas geometrias aleatórias e ordenadas são viáveis, como ilustrado na Figura 15. Ao variar a menor unidade dentro de um componente, as propriedades gerais da peça final podem ser controladas. Nesse contexto, o desempenho mecânico de estruturas porosas arquitetadas poderia ser ajustado a partir da modificação do projeto da geometria e pela montagem da célula unitária. Assim, é possível combinar a alta liberdade de design da Impressão 3D com os benefícios dos materiais porosos, especialmente em termos de seu potencial de leveza combinado com seu desempenho mecânico. Em resumo, pode-se afirmar que o principal objetivo das estruturas porosas arquitetadas impressas é uma integração entre as células unitárias e a aplicação final da estrutura impressa. Portanto, a modelagem se revela uma ferramenta poderosa para criar topologias de suporte que se adéquem perfeitamente à sua aplicação. Em geral, uma diferença fundamental entre este método e os processos clássicos para criar estruturas porosas reside no fato de que os filamentos impressos não formam estruturas porosas, mas são construídos uns sobre os outros para produzir essas estruturas (JIANG *et al.*, 2020; KADER *et al.*, 2020).

#### 2- Espuma sintética

Espumas sintéticas são comumente constituídas por polímeros que contêm microesferas ocas, formadas por esferas de vidro ou outra classe de polímero. A

transição dessa tecnologia para a MA é direta. As microesferas podem ser facilmente incorporadas aos materiais iniciais da manufatura aditiva, como os filamentos termoplásticos, e posteriormente realizada a impressão das peças. Existem alguns materiais comerciais que abordam esse tema. A empresa *Lehmann&Voss&Co.* oferece um material granular de PA para impressão 3D que contém esferas de vidro oco. Além disso, a *Lay Filaments* disponibiliza a série de filamentos *Porolay*, cujos filamentos contêm tanto um componente elastomérico quanto PVA. Uma vez que o PVA pode ser dissolvido em água após a impressão, estruturas porosas são formadas nas peças impressas (NOFAR *et al.*, 2022).

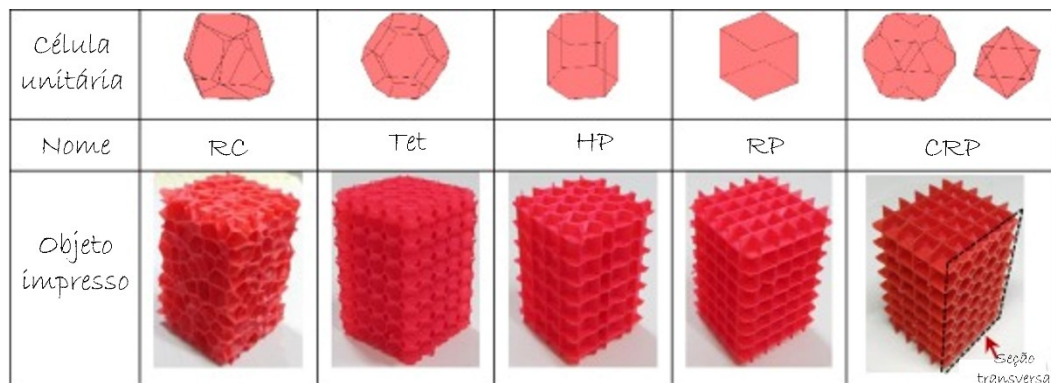


Figura 15: Visão geral de vários designs de células unitárias: RC=Random Cel; Tet = Tetraedro; HP=Prisma Hexagonal; RP=Prisma Retangular; CRP=Prisma Retangular Recortado (adaptado de WANG *et al.*, 2018).

#### 2.2.4 Filamentos porosos e seu uso em impressão 3D

A pesquisa bibliográfica que será apresentada no Quadro 2 foi realizada através do programa *Publish or Perish*, com a varredura sendo na base de dados do Google Acadêmico. O intervalo temporal escolhido foi de dez anos, de 2013 até 2023. As palavras chaves foram: Gel Lay, 3D printing, Growlay, Lay Fomm, Porous Lay e PVA/TPE.

De modo geral, os trabalhos encontrados utilizam essa classe de filamentos para aplicações na área biomédica, sem realizar uma caracterização prévia. Gonçalo F. Delgado *et al.* (2022) relataram um estudo sobre o uso da Impressão 3D e a investigação de novos materiais destinados à substituição de cartilagens. Diferentemente dos trabalhos encontrados, neste caso os autores enfatizam a necessidade de caracterizar os materiais antes de sua aplicação em contextos biomédicos, visando uma aplicação específica. O estudo aborda a poliamida 12 (PA12)

e o Lay Fomm 60. Como o Lay Fomm não foi previamente descrito na literatura para fins biomédicos, os autores analisaram as propriedades químicas, térmicas, de intumescimento e mecânicas do filamento para compreender melhor as relações entre estrutura, propriedade e aplicação deste novo polímero. Foram realizadas as seguintes análises: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Análise termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios mecânicos.

Os corpos de prova foram impressos em uma impressora 3D *FlashForge™ Creator 3* (Ílhavo, Portugal) com extrusor duplo, cada um com bico de 0,4 mm de diâmetro. O Lay Fomm foi impresso com os parâmetros de impressão repostados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de impressão utilizados pelos autores.

<b>Parâmetros de impressão</b>	<b>Valores utilizados</b>
Densidade de preenchimento	50 %
Espessura de camada	180 µm
Velocidade de impressão	25 mm/s
Temperatura de extrusão	230 °C
Temperatura da base	70 °C
Diâmetro do bico	0,4 mm

Ao comparar os resultados obtidos com as propriedades da cartilagem nativa, os autores chegaram às seguintes conclusões: (i) a PA12 demonstrou ter uma baixa capacidade de intumescimento, enquanto o Lay Fomm, tanto em sua forma seca quanto úmida, apresentou uma capacidade de intumescimento mais elevada, mais próxima da cartilagem nativa; (ii) as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos, especialmente da PA12, mostraram-se superiores às das cartilagens nativas; e (iii) os valores das propriedades mecânicas avaliadas por ensaios de dureza para o Lay Fomm indicam que este material pode representar uma alternativa viável para a substituição da cartilagem em pacientes idosos. Este estudo preliminar, dedicado principalmente à ampliação das fronteiras do estado atual da arte em novos materiais poliméricos, oferece insights valiosos para pesquisas futuras com vistas às aplicações pretendidas (Delgado et al., 2022).

O Quadro 2 mostra resumidamente os trabalhos publicados que utilizam filamentos porosos e suas principais aplicações, os quais foram discutidos anteriormente.

Quadro 2: Filamentos porosos e suas possíveis aplicações.

<b>Materiais</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Referência</b>
Gel Lay, Lay Fomm, Lay Felt	Célula de combustível microbiana.	(YOU <i>et al.</i> , 2017)
Gel Lay, Lay Fomm e Lay Felt	Extração de fase sólida (SPE).	(SU <i>et al.</i> , 2020)
Gel Lay, Lay Fomm	Ressonância Magnética ponderada por difusão.	(ABU-SARDANAH <i>et al.</i> , 2018)
Gel Lay e Lay Fomm	Tratamento de metástases ósseas espinhais.	(AKOURY <i>et al.</i> , 2019)
Gel Lay e Lay Fomm	Metástase óssea secundária ao câncer de próstata.	(AHANGAR <i>et al.</i> , 2018)
Gel Lay e Lay Fomm	Membro fantasma para simulação de procedimentos intervencionistas.	(WANG, Shu <i>et al.</i> , 2020)
Gel Lay	Problemas de coluna biomimética.	(BOHL <i>et al.</i> , 2019)
Gel Lay, Lay Felt	Medição de produtos farmacêuticos em fluidos biológicos.	(Li <i>et al.</i> , 2019)
Gel Lay	Antenas flexíveis de radiofrequência e sensores de deformação.	(Li <i>et al.</i> , 2017)
Gel Lay	Defeitos do tecido ósseo.	(CASTRO <i>et al.</i> , 2016)
Gel Lay, Lay Fomm, Lay Felt	Membros fantasmas para ressonância magnética.	(TALALWA <i>et al.</i> , 2020)
Gel Lay	Membros fantasmas para ressonância magnética por difusão.	(MUSHTAHA <i>et al.</i> , 2021)
Growlay	Construção de ambientes internos saudáveis para ninhos de abelha.	(ADAMATZKY <i>et al.</i> , 2022)
Growlay	Construção de sistemas Bio-Híbridos para efeitos no nível do Ecossistema.	(ILGÜN <i>et al.</i> , 2021)
Lay Fomm 60	Fabricação de ligamentos.	(PITARU <i>et al.</i> , 2020)
Lay Fomm	Distribuição de medicamentos em células orais.	OBEROI <i>et al.</i> , 2021b
Lay Fomm 60	Bioanálise expandida.	(BELKA <i>et al.</i> , 2019)
Lay Fomm 60	Modelagem de deposição fundida.	(BELKA <i>et al.</i> , 2017)
Lay Fomm 60	Substituição de cartilagens.	(Delgado <i>et al.</i> , 2022)

É importante destacar que, quando falamos de Impressão 3D, a capacidade de impressão é primordial. Devido a isto, para serem utilizados em impressão 3D, os materiais devem apresentar propriedades físico-químicas específicas, o que resulta numa boa capacidade de impressão e com isso, permitindo a fabricação de estruturas mais complexas. A impressão por FFF é descrita por diversos parâmetros que, quando não são ajustados da forma correta, podem trazer problemas na construção e desempenho do produto a ser fabricado. É fundamental caracterizar, antes do processo de impressão, o material que será utilizado visando conhecer as propriedades que influenciam diretamente a escolha dos parâmetros de impressão, por exemplo: a temperatura de transição vítrea, a temperatura de degradação, a temperatura de fusão, as propriedades reológicas e a energia superficial do material quando fundido.

Os principais parâmetros que controlam a construção de um determinado objeto via FFF são: a espessura da camada, o número de perímetros, o percentual de preenchimento, o ângulo de varredura, a velocidade de impressão, o fluxo de material, a temperatura de extrusão e a

temperatura da base. No caso da temperatura de extrusão, ela é ajustada dependendo das propriedades reológicas e da temperatura de fusão do material a ser utilizado. Por outro lado, o fluxo de material que será utilizado é ajustado dependendo do volume de material fundido no cabeçote, da temperatura de fusão, da viscosidade e da energia superficial do material fundido.

Considerando o contexto antes discutido, juntamente ao fato de que em muitas ocasiões os fornecedores não proveem a ficha técnica dos filamentos comerciais, é altamente recomendável antes de executar o processo de impressão, efetuar a caracterização do material. Essa caracterização permite avaliar a printabilidade e a possibilidade do material oferecer bom desempenho como protótipo para a aplicação que o protótipo irá desempenhar.

### 2.2.5 Polímeros Condutores

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) têm sido amplamente investigados devido ao vasto potencial tecnológico que apresentam. As aplicações desses materiais podem ser encontradas em baterias recarregáveis (BARRETTA *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2021), sistemas para blindagem contra radiação eletromagnética (KAUSAR *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2021) proteção contra corrosão (PENG *et al.*, 2020; ZADEH *et al.*, 2021), fabricação de sensores químicos, biológicos, térmicos e eletromecânicos (BUBNIENE *et al.*, 2022; DAN *et al.*, 2020; GUALANDI *et al.*, 2021; PAVEL *et al.*, 2022; TERÁN-ALCOCER *et al.*, 2021; WONG *et al.*, 2020), construção de dispositivos eletrocromáticos (NGUYEN *et al.*, 2023), supercapacitores (DĚDEK *et al.*, 2022; HAN *et al.*, 2020), células fotovoltaicas (JIANG *et al.*, 2022; MURAD *et al.*, 2020), entre outras.

Os PIC's são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas, o que permite o fluxo de elétrons em condições específicas. Assim, um requisito para que um polímero seja condutor de eletricidade é o fato da cadeia polimérica possuir um sistema  $\pi$  conjugado de longo alcance, no qual os elétrons  $\pi$  possam ser facilmente removidos e/ou adicionados ao sistema para formar o íon polimérico sem que ocorra a destruição das ligações  $\sigma$ , já que elas são necessárias para a estabilidade da macromolécula (Figura 16) (BALINT *et al.*, 2014).



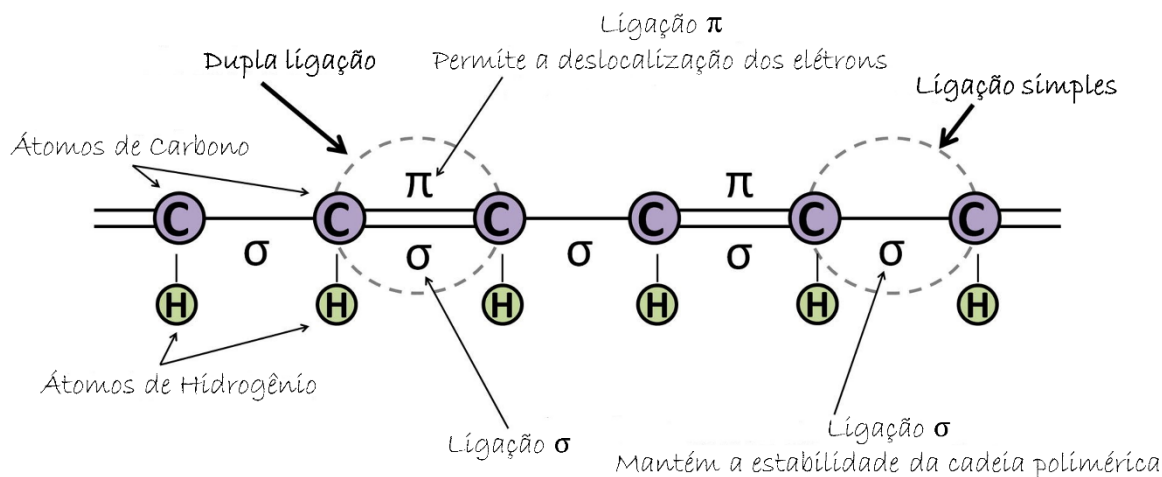


Figura 16: Ligações conjugadas em uma estrutura orgânica (BALINT et al., 2014).

Dentre os polímeros condutores descritos na literatura, destacam-se o polipirrol, o politiofeno e a polianilina. Esses materiais são frequentemente utilizados devido à sua facilidade de sínteses e estabilidade ambiental (CHORTOS, 2022). A seguir, serão apresentados as características e propriedades da polianilina, uma vez que este será o material condutor utilizado nesta presente tese de doutorado.

### 2.2.5.1 Polianilina

A estrutura química da polianilina (PANI), proposta por MacDiarmid, é composta de unidades repetitivas reduzidas e oxidadas com grupos (-NH) (MACDIARMID *et al.*, 1989). Quando o grupo amina é oxidado ele se transforma em um grupo imina (-N=) e dependendo da quantidade desses grupos existente na macromolécula é determinada a fase da PANI. A estrutura da polianilina, representada na Figura 17, possui unidades reduzidas (y) e oxidadas (1-y), onde y pode variar entre zero e um.

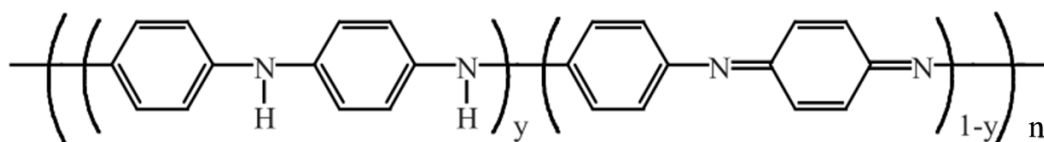


Figura 17: Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação (WALLACE *et al.*, 2002).

Dependendo do valor de  $y$ , a PANI pode apresentar os seguintes estados de oxidação:

- leucoesmeraldina (isolante) para  $y = 1$ ;
- esmeraldina (condutor) para  $y = 0,5$ ;
- pernigranilina (isolante) para  $y = 0$ .

De acordo com o seu estado de oxidação várias fases da PANI podem ser formadas, as quais se diferenciam uma das outras pelo número de anéis quinoides e benzenóides que a estrutura possui, bem como pela cor do material quando é sintetizado, detalhes que podem ser observados no Quadro 3.

Quadro 3: Principais estados de oxidação da PANI, sua estrutura química, cor e característica quanto a condutividade elétrica (FAEZ; et al., 2020).

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Características
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante, completamente reduzida
Sal de esmeraldina		Verde 320, 420, 800	Condutora, parcialmente oxidada
Base esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante, parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 320, 530	Isolante, completamente oxidada

\* Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanômetros) onde a absorção é máxima.

A leucoesmeraldina base (LEB,  $y=1$ ) é encontrada totalmente reduzida e caracteriza-se por ser bastante reativa, inclusive com quantidades muito pequenas de oxigênio. Essa fase da PANI é considerada instável, não contém anéis quinoides e é um pó amarelo escuro (MACDIARMID, A.G. *et al.*, 1987). A esmeraldina base (EB,  $y=0,5$ ) se encontra parcialmente oxidada, sendo estável e não muda a sua estrutura química no meio ambiente, ou quando é armazenada por um tempo prolongado. Entretanto, quando entra em contato com ácido, pode alterar a sua estrutura química, cor e estado de oxidação. É um pó azul escuro, com proporção de anéis benzenóides em relação aos anéis quinoides de 3:1. A EB é solúvel em alguns solventes orgânicos polares como a N-metilpirrolidona (NMP) e o dimetilsulfóxido (DMSO) (PALANIAPPAN *et al.*, 2008). A pernigranilina base (PEB,  $y=0$ ) é uma fase que se encontra completamente oxidada e é considerada estável no meio ambiente. A relação entre os anéis

benzenoides em relação aos quinoides é de 1:1. Segundo a literatura o pó tem uma coloração púrpura escura (MACDIARMID *et al.*, 1987; MENZEL *et al.*, 2022). As fases LEB, EB e PEB podem também ser encontradas na sua forma dopada (sal) quando são tratadas com ácido. A leucoesmeraldina sal (LES) é a forma dopada da LEB e contém somente anéis benzóides na sua estrutura química. Da mesma forma, a pernigranilina sal (PES) é a forma dopada do PEB e a esmeraldina sal a forma dopada da EB (MACDIARMID, A.G. *et al.*, 1987).

O sal de esmeraldina é a única forma da PANI que é condutora, caracterizando-se por um pó de aparência verde escura (PALANIAPPAN *et al.*, 2008). Ela é amplamente estudada devido às suas propriedades eletrônicas e de oxirredução, entre outras aplicações em diversos campos. A PANI-ES pode ser utilizada em células solares, dispositivos de anticorrosão, diodos emissores de luz, supercapacitores, sensores, etc. (YUDANOVA *et al.* 2013; MAHINNEZHAD *et al.*, 2021; OLIVARES *et al.* 2021; REZA *et al.*, 2021; SARMA *et al.* 2022; WANG, Y. *et al.*, 2020).

## 1- Síntese

A PANI é um dos polímeros intrinsecamente condutores mais estudados no âmbito da Ciência dos Materiais, podendo ser sintetizada por diversos métodos, incluindo oxidação química, eletroquímica, fotoquímica, enzimática, entre outros (BHADRA *et al.*, 2009; MACDIARMID *et al.*, 1987). No entanto, a rota mais comum de síntese da PANI envolve sua oxidação química, ou eletroquímica, a partir do monômero anilina em meio ácido (BALINT *et al.* 2014; BOEVA; *et al.* 2014; MACDIARMID *et al.* 1987; WALLACE *et al.*, 2003). A síntese eletroquímica oferece a vantagem de produzir filmes puros com controle preciso do estado de oxidação, embora resulte em polímeros de baixo peso molecular (MATTOSO, L. H. C., 1996). A polimerização eletroquímica ocorre pela oxidação do monômero sobre um eletrodo de metal inerte (platina, vidro condutor, ouro), onde obtém-se um filme de PANI. Por outro lado, a síntese química permite a obtenção de polianilina com alto peso molecular e elevada pureza, porém requer etapas adicionais de isolamento e purificação, além do uso de maiores quantidades de solventes e reagentes. Assim, a escolha do método de síntese depende da aplicação específica do polímero.

Os agentes oxidantes mais usados na polimerização da anilina são: Persulfato de Amônio (APS), Cloreto de ferro III ( $\text{FeCl}_3$ ), Óxido de manganésio IV ( $\text{MnO}_2$ ), etc. Esses agentes

oxidantes são dissolvidos em solução ácida, com ácidos como: ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

## 2- Manufatura Aditiva e PANI

Os PIC's, em geral, e a PANI, em particular, apresentam um grande potencial para o uso em MA, abrindo novas perspectivas para diversas aplicações. A PANI possui várias vantagens em relação a outros polímeros intrinsecamente condutores, tais como seu baixo custo de fabricação, facilidade de síntese e boa estabilidade ambiental. Essas características têm despertado interesse na sua utilização em técnicas de MA, seja como material principal ou como revestimento. Ela pode ser sintetizada e modificada de diversas formas, possibilitando sua aplicação em uma ampla gama de áreas, incluindo sensores, eletrônicos, eletroquímica, termoeletrica, biomédica, corrosão e diodos emissores de luz (BEYGISANGCHIN *et al.*, 2021; MENZEL *et al.*, 2022; RYAN *et al.*, 2022).

Dentre as técnicas de MA que produzem estruturas com alto teor de PANI encontra-se a Escrita direta com Tinta (DIW) (MENZEL *et al.*, 2022). Contudo, foi observado que essas estruturas apresentam imperfeições dimensionais e baixas propriedades mecânicas. A adaptação da PANI para a MA, especialmente nos processos com transformação térmica, enfrenta desafios significativos devido à sua degradação durante o aquecimento, o que pode ocorrer antes do polímero atingir sua temperatura de transição vítrea (LOUIS *et al.*, 2018). Essa limitação inviabiliza o processamento da PANI pura por técnicas comuns de MA, como a Fabricação por Filamentos Fundidos (FFF) e a Sinterização Seletiva a Laser (SLS). A utilização da PANI na fabricação de filamentos para a técnica de FFF tem sido investigada, porém, a quantidade dela que pode ser incorporada ao filamento é limitada, uma vez que compromete sua capacidade de impressão. Até onde foi encontrado na atual pesquisa, o único exemplo de PANI na impressão por FFF é a fabricação de *scaffolds* compostos à base de policaprolactona (WIBOWO *et al.*, 2020). Em comparação com estruturas feitas por outras técnicas, esses *scaffolds* eram precisos e capazes de suportar balanços, possibilitando a impressão de estruturas geometricamente complexas para aplicações especializadas. No entanto, os filamentos comerciais contendo aditivos condutores ainda não conseguem igualar as propriedades da PANI pura.

MacDiarmid e Epstein observaram em 1989 que a PANI pode ser depositada em diversos substratos por meio da imersão destes em uma solução ácida de anilina contendo um

oxidante, resultando na polimerização *in situ* (STEJSKAL *et al.*, 1999). A polimerização *in situ* é útil para preparar filmes de PANI em superfícies isolantes, como vidros e polímeros (MACDIARMID, 1997; MACDIARMID *et al.*, 1989; MANOHAR *et al.*, 1991). Os filmes finos de PANI também podem ser preparados em materiais condutores, como os metais, embora a polimerização eletroquímica da anilina seja preferível para esse fim (SAOUTI *et al.*, 2022). A deposição *in situ* de PANI tem sido amplamente utilizada na modificação de superfícies, como fibras e têxteis sendo revestidos com PANI para aumentar sua condutividade elétrica (ABILEVITCH *et al.*, 2023; TEKLU *et al.*, 2020).

Do ponto de vista da aplicação, a preparação de filmes com PANI possui duas facetas distintas. Em alguns casos, as propriedades elétricas do filme são o principal objetivo, enquanto o substrato em si desempenha apenas uma função auxiliar. Para outros propósitos, a preparação do filme fornece uma ferramenta para a modificação de várias superfícies não condutoras com uma camada de polímero condutor. Espera-se que os filmes condutores encontrem aplicação especialmente em microeletrônica e na construção de circuitos eletrônicos simples (KAUSAR *et al.*, 2023). As propriedades elétricas e a boa estabilidade ambiental tornam a PANI um candidato promissor em uma ampla gama de aplicações, desde eletrodos e sensores (AL-HAIDARY *et al.*, 2021; KANG *et al.*, 2023) até blindagem eletromagnética, revestimentos antiestáticos, elementos de aquecimento (GUO *et al.*, 2023; RYBICKI *et al.*, 2021; SOTO-OVIEDO *et al.*, 2006) e muitos outros (GROZDANOV *et al.*, 2023). As propriedades fotoelétricas são exploradas em diodos emissores de luz e dispositivos eletrocromáticos (LEÓN-SILVA *et al.*, 2007; SAPURINA *et al.*, 2001). Além disso, outras propriedades físico-químicas de polímeros condutores também foram exploradas. A absorção óptica é de interesse para o projeto de micropartículas marcadoras (ROY *et al.*, 2019) ou em sensores ópticos (PAL *et al.*, 2023; STOUKATCH *et al.*, 2023). Portanto, a compreensão da formação do filme via polimerização *in situ* é de fundamental importância.

Uma solução para os problemas que a PANI apresenta para seu uso direto na manufatura aditiva seria aplicar essa técnica como a primeira etapa do processo. Isso envolveria a geração de um substrato 3D, seguido do pós-processamento das peças por meio da polimerização oxidativa *in situ*, que serviria como o mecanismo de incorporação da PANI (BALINT *et al.*, 2014; FABBRI *et al.*, 2017). Essa rota é pouco explorada na literatura.

### 3- Condutividade da PANI em peças revestidas

A pesquisa bibliográfica, apresentada neste tópico, foi conduzida através do programa *Publish or Perish*, com a varredura sendo na base de dados do Google Acadêmico. O período selecionado compreende de 2020 até março de 2024. As palavras-chave foram: PANI, electrical conductivity, *in situ* polymerization. Os valores de condutividade reportados até a data selecionada estão apresentados no Quadro 4 e serão utilizados como ponto de referência para comparação com os resultados obtidos neste estudo.

Quadro 4: Condutividade da PANI quando utilizada via polimerização *in situ*. Resumo da pesquisa bibliográfica no período de cinco anos.

<b>Materiais</b>	<b>Via de Polimerização</b>	<b>Agentes</b>	<b>Condutividade (Scm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Nanocristais de celulose/PANI	Polimerização <i>in situ</i>	APS e p-TSHM	3,87x10 <sup>-1</sup> - 8,92 x10 <sup>-1</sup>	(NEPOMUCEN O <i>et al.</i> , 2021)
Grafeno/PANI/Poliamicida	Polimerização <i>in situ</i>	FeCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O, HCl	1,4 - 2,1	(CHENG <i>et al.</i> , 2020)
PANI/TCOFs	Polimerização <i>in situ</i>	-----	1,4-1,9 x10 <sup>-2</sup>	(DUTTA <i>et al.</i> , 2021)
PANI/ZnO	Polimerização <i>in situ</i>	APS e HCl	4,35x10 <sup>-3</sup>	(VIJAYALA <i>et al.</i> , 2021)
PANI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PANI/TiO <sub>2</sub> PANI/TiC	Polimerização <i>in situ</i>	HCl, APS	0,682-1,029	(BEKHOUKH <i>et al.</i> , 2021)
PANI/Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl, NH <sub>4</sub> OH	0,5-101,0	(CAI <i>et al.</i> , 2021)
Celulose/PANI/nano-clay	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl	0,49	(SALEHI <i>et al.</i> , 2021)
PANI-PAAm-GOCS ECHs	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl, phytic acid	0,69-3,39	(JIN <i>et al.</i> , 2020)
PANI/SWCNT PANI-DMSO/SWCNT	Polimerização <i>in situ</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	6,74 x10 <sup>2</sup> 8,42 x10 <sup>2</sup>	(YIN <i>et al.</i> , 2021)
PANI/S-RGO/parafina	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl	1,1 x10 <sup>-2</sup>	(DAS; <i>et al.</i> , 2022)
BC/PANI/TiO <sub>2</sub> /APS BC/PANI/TiO <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Polimerização <i>in situ</i>	APS, FeCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	3,7 2,9	(TRUONG <i>et al.</i> , 2021)
PANI/algodão	Polimerização <i>in situ</i>	APS/HCl	3,64 x10 <sup>-3</sup>	(ZHOU <i>et al.</i> , 2021)
TPU/PANI TPU/PANI-DBSA	Polimerização <i>in situ</i>	DMF, APS	7.0 × 10 <sup>-6</sup> 9.5 × 10 <sup>-6</sup>	(RASHID <i>et al.</i> , 2020)
PANI/CdO	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl	1,7-3,7 x10 <sup>-1</sup>	(NARASIMET <i>et al.</i> , 2023)
PANI/GO	Solução	-----	1.83 × 10 <sup>-10</sup>	(MUTALIB <i>et al.</i> , 2021)
Continua				

ZnS/RGO/PANI	Polimerização <i>in situ</i>	NH <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , APS, HCl	1,7710 <sup>-5</sup>	(XU <i>et al.</i> , 2020)
PPy/PANI/SWCNT	Polimerização <i>in situ</i>	SDBS, HCl, APS	7,03 x10 <sup>1</sup>	(WANG <i>et al.</i> , 2020)
CuS/PANI	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl	5,1	(ZHAO <i>et al.</i> , 2022)
ASC/PANI	Polimerização <i>in situ</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , APS	9,2 x10 <sup>-2</sup>	(PAN <i>et al.</i> , 2020)
CNT/PANI	Polimerização <i>in situ</i>	HCl, APS	0,4	(RAJYALA <i>et al.</i> , 2020)
PANI(CA)/MOM	Polimerização <i>in situ</i>	APS, ácido cítrico	10 <sup>-2</sup>	(ALVES <i>et al.</i> , 2021)
SnO <sub>2</sub> /PANI	Polimerização <i>in situ</i>	HCl, APS	9 x10 <sup>-3</sup> – 6,2 x10 <sup>-2</sup>	(ZHAO <i>et al.</i> , 2022)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MoS <sub>2</sub> /PANI	Polimerização <i>in situ</i>	ácido fítico/APS	2,05 x10 <sup>-2</sup>	(HU <i>et al.</i> , 2020)
PET/PANI	Polimerização <i>in situ</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , APS	0,78	(ZHANG <i>et al.</i> , 2020)
PANI/celulose/PAAM	Polimerização <i>in situ</i>	HCl, APS	1,0 x10 <sup>-3</sup>	(LI <i>et al.</i> , 2021)
Si-MNPs/PANI	Polimerização <i>in situ</i>	H <sub>2</sub> O, HCl, APS	4,8 x10 <sup>-2</sup> – 1,14	(LALEGÜL <i>et al.</i> , 2021)
PANI-g-ChNCs	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl	0,1	(BEN <i>et al.</i> , 2022)
Ag/NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /PANI	Polimerização <i>in situ</i>	APS, DBSA	4.43 - 7.12	(SAINI <i>et al.</i> , 2020)
PANI/Ni-MOF-CC	Polimerização <i>in situ</i>	-----	4,7	(DONG <i>et al.</i> , 2020)
PANI/CNF aerogels	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl	6,0 x10 <sup>-3</sup> - 0,35	(PAI <i>et al.</i> , 2020)
PNA/PVA/PANI	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl	3,91 x10 <sup>-2</sup>	(QIAN <i>et al.</i> , 2023)
PANI-TiO <sub>2</sub>	Polimerização <i>in situ</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , APS	8,70 x10 <sup>-4</sup> - 1,58 x10 <sup>-3</sup>	(RAHMAN <i>et al.</i> , 2020)
PU-DA-1/1-PANI	Polimerização <i>in situ</i>	ácido fítico, H <sub>2</sub> O, APS	7,87 x10 <sup>-2</sup>	(FANG <i>et al.</i> , 2021)
ZnO-en/PANI-g-CHIT	Polimerização <i>in situ</i>	ácido acético, APS	2.23 × 10 <sup>-4</sup>	(KUSHWA <i>et al.</i> , 2020)
PANI/rGO/Ag <sub>2</sub> O	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl	0,69	(SINHA <i>et al.</i> , 2020)
PANI/GO/Celulosa	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl	0,35 – 1,15	(LI <i>et al.</i> , 2020)
GO/PANI/TiO <sub>2</sub>	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl	1,02x10 <sup>-5</sup> – 9,1 x10 <sup>-5</sup>	(BARUAH <i>et al.</i> , 2021)
PANI/rcGO	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl	1,33 – 4,81	(MACHERLA <i>et al.</i> , 2021)
PA6/rGO/PANI	Polimerização <i>in situ</i>	APS, HCl	3,72×10 <sup>-4</sup> – 5,57×10 <sup>-4</sup>	(PALSANIYA <i>et al.</i> , 2020)
Epoxy/PANI	Polimerização <i>in situ</i>	DBSA, tolueno, APS	3,36 x10 <sup>-11</sup> – 3,51×10 <sup>-3</sup>	(RASHID <i>et al.</i> , 2022)
PANI-WA	Polimerização <i>in situ</i>	HCl, APS	3,21x10 <sup>-2</sup> – 22,07 x10 <sup>-2</sup>	(CHEN <i>et al.</i> , 2021)

#### 4- Reação da polianilina na presença de amônia

A amônia é um gás que pode ser detectado por filmes finos de PANI. Essa resposta sensível acontece devido ao mecanismo de protonação e desprotonação dos átomos de nitrogênio, os quais permitem a sensibilidade e a reversibilidade da PANI. As ligações entre os átomos de nitrogênio e hidrogênio na PANI são quebradas, o que permite que o nitrogênio da molécula de amônia estabeleça uma ligação com o orbital livre do próton dopante ( $H^+$ ). Conseqüentemente, ocorre a desprotonação dos átomos de nitrogênio da PANI, envolvendo o desaparecimento dos portadores de carga (polarons), aumentando assim a resistividade elétrica. A reversibilidade através da desprotonação ocorre com a volatilização do  $NH_3$  (NICOLAS-DEBARNOT *et al.*, 2003). O diagrama esquemático da Figura 18 ilustra o processo:

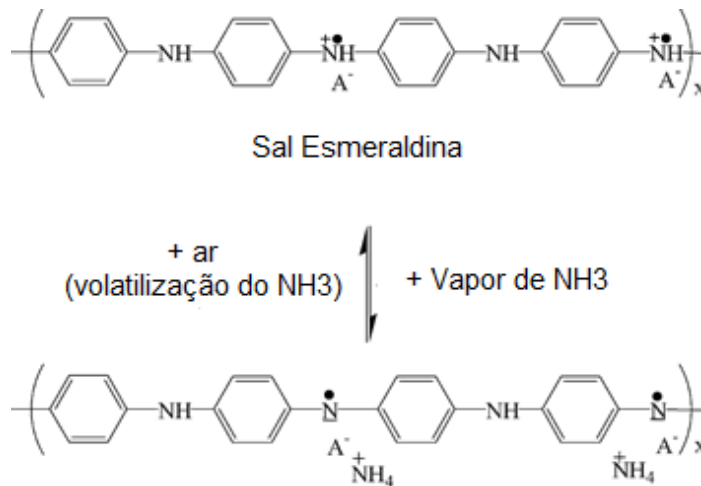


Figura 18: Processo de dopagem e desdopagem da PANI (adaptado de MATTOSO, et.al., 1996).

### 2.3 APLICAÇÕES DOS MATERIAIS POROSOS

Os materiais porosos têm ganhado destaque em diversas aplicações devido às suas propriedades notáveis. Recentemente, têm sido amplamente empregados na fabricação de células solares, dispositivos fotovoltaicos, eletrônicos e diodos emissores de luz (LEDs) (RAYPAH *et al.*, 2022). No campo da liberação controlada de medicamentos, a porosidade desempenha um papel crucial. A engenharia dos poros, incluindo seu tamanho e resposta a mudanças ambientais, possibilita várias funcionalidades, como a capacidade de encapsular diferentes moléculas, controlar a liberação dos medicamentos e programar uma liberação sustentada ou rápida, reduzindo assim os efeitos colaterais (ORELLANO *et al.*, 2022). Além disso, os materiais



porosos demonstram excelentes tempos de resposta e recuperação, seletividade notável e capacidade de detecção de gases em concentrações extremamente baixas (SHARMA *et al.*, 2024). Essas características fazem dos materiais porosos uma escolha promissora em uma variedade de aplicações tecnológicas e biomédicas.

### 2.3.1 Sensor

Sensores desempenham um papel crucial em sistemas de medição e controle, abrangendo diversos campos, como informática, medicina, indústria e monitoramento ambiental (HU *et al.*, 2023). Esses dispositivos transformam informações físicas ou químicas em sinais elétricos úteis, possibilitando o processamento eficiente da informação desejada e eliminando a necessidade de análises extremamente complexas (HASSAN *et al.*, 2023).

Um sensor ideal é caracterizado por: (i) alta velocidade de resposta; (ii) reprodutibilidade; (iii) sensibilidade; (iv) estabilidade; e (v) insensibilidade a variações de temperatura (MCQUADE *et al.*, 2000). O Quadro 5 destaca parâmetros típicos empregados na avaliação do desempenho de um sensor.

Quadro 5: Parâmetros que caracterizam o desempenho de um sensor e sua definição.

Parâmetros de desempenho	Definição
Sensibilidade	Quantidade de mudança na saída de um sensor em resposta a uma interação com o analito, em toda a faixa do sensor.
Limite de detecção	A concentração mais baixa do analito que pode ser distinguida de forma confiável em uma amostra, com precisão e reprodutibilidade especificadas (normalmente intervalo de confiança de 99%).
Limite de quantificação	A concentração mais baixa do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis nas condições de teste indicadas.
Seletividade	A capacidade de um sensor para medir apenas um parâmetro, no caso de um sensor químico, para medir apenas um analito alvo.
Tempo de resposta	O tempo necessário para uma leitura de saída estável após a exposição ao analito.
Tempo de recuperação	O tempo em que o sinal de saída atinge uma certa porcentagem (por exemplo, 90–95%) devido à recuperação incompleta
Relação sinal-ruído	A razão entre a potência de um sinal (informações significativas) e a potência do ruído de fundo (sinal indesejado).
Estabilidade	A capacidade do sensor de produzir o mesmo sinal de saída ao realizar a mesma medição analítica durante um período.
Reprodutibilidade	A capacidade do sensor de produzir o mesmo sinal de saída após as condições experimentais terem sido alteradas.

As características destacadas no Quadro 5, aliadas aos avanços na tecnologia de miniaturização, conferem a esses dispositivos uma significativa relevância na indústria (RISTIC, 1994). Os sensores são classificados em duas categorias, as quais são determinadas com base no tipo de parâmetro que muda como resultado da detecção:

- **Sensores físicos:** dispositivos que identificam mudanças em parâmetros físicos, como temperatura, pressão e fluxo de massa, entre outros.
- **Sensores químicos:** capazes de detectar variações em pH, concentração, composição, etc.

De forma geral, um sensor químico é um dispositivo que transforma uma informação química em um sinal analiticamente mensurável (DAMIRI *et al.*, 2023). Essa resposta pode ser resultado de uma reação química que ocorre entre o analito<sup>2</sup> e a camada sensativa ou pela variação de uma propriedade física do sistema que está sendo investigado, características que podem variar com a concentração de um ou mais componentes. A geração do sinal de resposta promove mudanças, que estão dadas geralmente nas propriedades elétricas ou óticas, detectadas por um transdutor e convertidas num sinal elétrico (ADHIKARI *et al.*, 2004). Os sinais obtidos são processados usando-se métodos de reconhecimento de padrões e os dados analíticos que podem ser exibidos em um computador. A Figura 19 ilustra esquematicamente o princípio de funcionamento de um sensor químico.

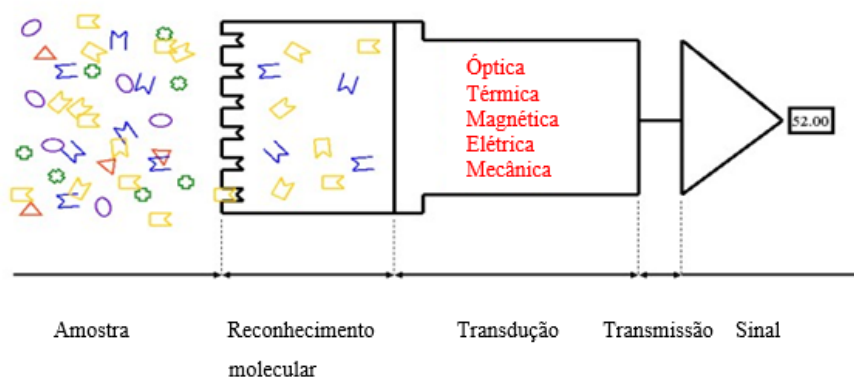


Figura 19: Representação esquemática do princípio geral de um sensor químico (adaptado de AGBOR *et al.*, 1995).

A classificação dos sensores pode ser realizada atendendo diferentes critérios, por exemplo: (i) tipo de receptor utilizado, (ii) metodologia empregada para imobilizar o receptor ou

<sup>2</sup> Substância química presente num material ou sistema, que é objeto de detecção, identificação e quantificação na análise química de uma amostra.

(iii) tipo de transdutor utilizado. O último critério é o mais empregado nesta situação (MONTENEGRO, 2007).

O Quadro 6 apresenta a categorização e descrição de distintos tipos de sensores, levando em consideração o critério (iii) anteriormente mencionado.

Quadro 6: Classificação dos sensores químicos segundo o tipo de transdutor utilizado (GARGIULO et al., 2022).

<b>Tipo de sensor</b>	<b>Exemplos</b>	<b>Princípio de operação</b>
Eletroquímico	Amperométrico; ChemFET	As moléculas do analito estão envolvidas na reação redox no eletrodo de trabalho de uma célula eletroquímica, modulando a corrente elétrica.
Elétrico	Quimiorresistores	Moléculas adsorvidas do gás alvo interagem com espécies na superfície de um semicondutor nanoparticulado, modificando sua condutividade elétrica.
Gravimétrico	Ondas acústicas de superfície; piezoelétrico	Uma frequência de ressonância de vibração é modificada devido à adsorção do analito alvo. A mudança na frequência de ressonância quantifica a concentração do analito.
Térmico	Sensores de esfera catalítica	O gás alvo é queimado, causando um aumento de temperatura que altera a resistência do elemento detector do sensor proporcional à concentração do gás queimado.
Óptico	Absorvente; Reflexivo; Baseado em fluorescência	As moléculas adsorvidas do gás alvo modificam de várias maneiras as propriedades ópticas do material de detecção (por exemplo, refletividade, transmissão óptica, espectro de fluorescência e/ou vida útil, etc.).

Nesta tese será abordado o conceito de sensores elétricos, cujo princípio de funcionamento, como mencionado anteriormente, se baseia nas mudanças na condutividade elétrica (ou resistência) da camada ou material sensível, decorrentes da interação com o gás-alvo.

Polímeros condutores, tais como polipirrol (PPy), polianilina (PANI), politiofeno (PTh) e seus derivados, têm sido utilizados como sendo as camadas ativas de sensores de gás desde o início dos anos 80 (NYLABDER *et al.*, 1983). Em comparação com a maioria dos sensores disponíveis comercialmente, geralmente baseados em óxidos metálicos, os sensores fabricados a base de polímeros condutores têm algumas vantagens, já que eles apresentam alta sensibilidade e curto tempo de resposta. Polímeros condutores, como mencionado anteriormente, são fáceis de serem sintetizados por meio de produtos químicos ou processos eletroquímicos, e sua estrutura de cadeia molecular pode ser modificada convenientemente por copolimerização ou derivações estruturais. Além disso, os polímeros condutores possuem propriedades mecânicas, que permitem a fácil fabricação de sensores. Como resultado dessas características, é crescente o número de artigos publicados abordando o tema e cada vez maior a atenção dada a sensores fabricados com base polimérica (LIN *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022; PAVEL *et al.*, 2022; VERMA *et al.*, 2023).

### 2.3.1.1 Gases e interações com superfícies

Há uma lista ampla de gases que são tóxicos aos seres vivos, ou prejudiciais ao meio ambiente. A amônia, substância que será utilizada para caracterizar o dispositivo sensorial desenvolvido neste trabalho, é constituída pelos elementos nitrogênio (N) e hidrogênio (H) e faz parte dessa lista de substâncias que são caracterizadas como poluentes atmosféricos. Porém, seu monitoramento ocorre em situações bem específicas, como em processos de produção de fertilizantes e emissões em áreas avícolas e pecuárias, sendo as emissões veiculares ignoradas completamente (LI *et al.*, 2023). A amônia é o material mais estável formado por N e H e serve como material de partida para a produção de muitos compostos a base de nitrogênio comercialmente importantes. Na sua grande maioria, a amônia produzida industrialmente é utilizada para a produção de fertilizantes, sendo aplicada diretamente sobre o solo na forma de solução aquosa ( $NH_4OH$ ) ou sob a forma de sais, como nitrato de amônia ( $NH_4NO_3$ ), sulfato de amônia [ $(NH_4)_2SO_4$ ] e vários fosfatos de amônia. Ela também é utilizada na fabricação de explosivos como o trinitrotolueno, o conhecido comercialmente TNT. Na indústria têxtil pode ser utilizada na produção de fibras sintéticas como a poliamida (Nylon) (LEE *et al.*, 2002).

A amônia, em condições normais de temperatura e pressão, é um gás incolor, de odor pungente e densidade de 0,6942g/L. Por apresentar pontos de fusão e ebulição baixos (-77,7 °C e -33,35 °C, respectivamente) e ser altamente solúvel em água é encontrada comercialmente como solução aquosa com a denominação de Hidróxido de amônia ( $NH_4OH$ ).

No processo de adsorção as moléculas de um determinado gás permanecem sobre a superfície de um material sólido. Isto pode ocorrer de duas formas: por adsorção física, onde a interação entre as moléculas do gás e as moléculas da superfície é dada por forças de Van der Waals, que são de longo alcance e fracas, e por adsorção química, onde as moléculas do gás se unem à superfície por ligações químicas geralmente do tipo covalente e as moléculas adsorvidas, devido à força de valência dos átomos, podem ser descompostas (DHALL *et al.*, 2021).

A escolha de materiais adequados é crucial para a fabricação de sensores de alto desempenho. A utilização de materiais nanoestruturados para fabricar sensores de alta sensibilidade se tornou interessante devido à alta relação entre superfície e volume (PANIGRAHI *et al.*, 2023). Outra tendência na fabricação sensores inteligentes é utilizar materiais flexíveis, que podem superar as restrições estruturais dos sensores convencionais (COCHRANE *et al.*, 2007; MAIOLO *et al.*, 2013; MARTINEZ *et al.*, 2009; MUNRO *et al.*, 2008). A PANI é um

polímero condutor promissor para aplicação em eletrônica devido à sua estabilidade ambiental, baixo custo e facilidade de processamento (BEYGISANGCHIN *et al.*, 2021).

Neste trabalho, o foco estará em desenvolver um sensor químico para a detecção de gases. A interação entre uma espécie química e a camada ativa do sensor gera uma resposta em tempo real. Além disso, a capacidade de reversibilidade do sensor é uma característica essencial, indicando a possibilidade de retornar ou não à sua condição inicial após a interação com a espécie química desejada (DHALL *et al.*, 2021).

Em sentido genérico, a interação entre a espécie química (X) e a camada ativa do sensor (S), seja no momento inicial, onde é gerada uma resposta, o na sua situação de reversibilidade, pode ser escrita como sendo:



onde  $k_f$  e  $k_r$  são as taxas de resposta e de reversibilidade respectivamente. Elas em conjunto com parâmetros importantes das espécies químicas envolvidas e da camada ativa, são diretamente proporcionais ao funcionamento do sensor. A resposta do sensor à interação primária e sua reversibilidade dependem do sensor construído e do ambiente no qual ele vai operar.

Fenômenos físicos e químicos, como adsorção e dessorção de moléculas em uma superfície, podem alterar o comportamento elétrico de um determinado material mudando, por exemplo, a resistência elétrica do material. Materiais condutores e semicondutores possuem elétrons livres que podem se movimentar livremente pela rede do material. A atuação de um campo elétrico externo provoca uma queda de tensão ( $U$ ) e os elétrons livres passam a se movimentar ordenadamente formando uma corrente elétrica ( $I$ ). A razão da queda de tensão pela corrente é conhecida como a resistência elétrica do material ( $R$ ):

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{Eq. 9}$$

onde R está dada em Volt/Ampere (V/A), também conhecida como Ohm ( $\Omega$ ).

### 2.3.1.2 Sensores de gás fabricados por MA

A Manufatura Aditiva emerge como uma ferramenta promissora no avanço dos sensores de gás. A integração de materiais ativos em polímeros termoplásticos para serem utilizados na técnica FFF oferece diversas vantagens significativas. Primeiramente, ao incorporar materiais ativos nas matrizes poliméricas, é possível otimizar as propriedades sensoriais do dispositivo, proporcionando alta sensibilidade e seletividade à detecção de gases específicos. Além disso, a flexibilidade e versatilidade inerentes à MA permitem a fabricação de sensores com geometrias complexas e customizadas, adaptadas às necessidades específicas de diferentes aplicações (ZHOU *et al.*, 2024).

A técnica de FFF, em particular, se destaca como uma opção viável para a fabricação de sensores de gás devido à sua simplicidade, baixo custo e ampla disponibilidade de materiais. A técnica FFF oferece a capacidade de ajustar as propriedades dos filamentos, como condutividade elétrica e permeabilidade ao gás, através da modificação da formulação dos materiais utilizados na fabricação do filamento. Outro aspecto importante é a escalabilidade da FFF, que permite a produção em massa de sensores de gás com custos reduzidos e tempos de fabricação mais curtos. Isso é essencial para a implementação em larga escala de sistemas de monitoramento ambiental, segurança industrial e controle de qualidade em processos industriais (ZHOU *et al.*, 2024).

Além disso, a MA oferece a possibilidade de integração direta de sensores de gás em componentes e dispositivos existentes, facilitando a criação de sistemas de monitoramento inteligentes e integrados. Por exemplo, sensores de gás impressos podem ser incorporados em equipamentos de proteção individual, embalagens inteligentes ou dispositivos portáteis para detecção de vazamentos de gases tóxicos (ZHOU *et al.*, 2024).

No trabalho de Kennedy *et al.* (2017), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) foram modificados e misturados com poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) através de um processo de mistura por solução. Foi utilizado DMF como solvente, e a mistura foi aquecida até o solvente ser totalmente evaporado. Os filamentos foram fabricados por extrusão e apresentaram excelente capacidade de impressão devido à minimização das características desfavoráveis de expansão térmica e inchaço do PVDF pelos MWCNTs, mantendo a flexibilidade do material. Os MWCNTs interconectados introduzidos nesses compósitos também contribuíram para altas condutividades elétricas. As peças impressas mantiveram sua capacidade

de detectar vapores de compostos orgânicos voláteis de maneira rápida (cerca de 20 segundos) e reversível (por pelo menos 25 ciclos), monitorada por mudanças na resistência durante a exposição (KENNEDY *et al.*, 2017).

Stevens *et al.* (2020) relataram o uso do composto  $Zn(Au(CN)_2)_2$  e PLA para a detecção de  $NH_3$ . O material base para o processo de FFF é fabricado através da mistura de PLA e DCM. Em seguida, é adicionado 1,8% em massa de  $Zn(Au(CN)_2)_2$  em relação ao PLA, e solventes são introduzidos para promover a separação de fases e a formação do hidrogel poroso. Essa mistura é despejada em uma placa de Petri até a evaporação completa dos solventes. Posteriormente, a mistura é transformada em pellets e extrudada para a fabricação dos filamentos a serem utilizados na técnica FFF. Os compósitos produzidos detectaram  $NH_3$  através de medidas óticas, demonstrando capacidades de detecção superiores às de misturas comerciais (STEVENS *et al.*, 2020).

### 2.3.2 Blindagem eletromagnética

#### 2.3.2.1 Interferência eletromagnética e Blindagem eletromagnética

Um campo magnético ( $\vec{H}$ ), de acordo com a Lei de Maxwell-Faraday, é produzido pela variação de um campo elétrico ( $\vec{E}$ ); da mesma forma, um campo magnético variável é capaz de gerar uma força eletromotriz e induzir um campo elétrico (LING *et al.*, 2021). Desta forma, pode-se explicar a existência das ondas eletromagnéticas (EM), que são uma combinação de ondas elétricas e magnéticas oscilantes que transportam energia e se propagam através do espaço. A componente elétrica e a componente magnética de uma onda EM estão sempre defasadas em 90 graus uma em relação à outra (Figura 20) (GEETHA *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2005).

A principal diferença entre as ondas eletromagnéticas e as ondas mecânicas (por exemplo, o som) é que as primeiras podem se propagar através do vácuo (GEETHA *et al.*, 2009). Os campos eletromagnéticos podem ser de origem natural, se não forem gerados pela ação do homem (a radiação solar é um exemplo) ou artificiais se forem gerados pelo homem (como as ondas de telefonia móvel) (SÁNCHEZ, 2018). Ondas EM incluem as ondas de rádio (10 kHz-10 THz), as microondas (300 MHz-300 GHz), a radiação infravermelha (300 GHz-430 THz), a luz visível (384 THz-769 THz), a radiação ultravioleta (800 THz-30000 THz), os raios X (30 PHz-30000 PHz) e os raios gama ( $f > 10^{19}$  Hz) (SÁNCHEZ, 2018).

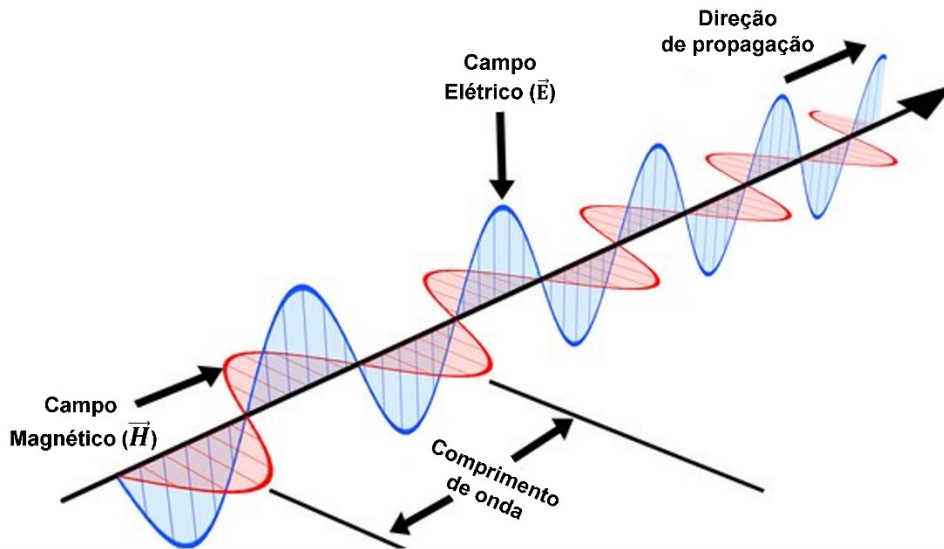


Figura 20: Esquema ilustrativo de uma onda eletromagnética e seus componentes (Adaptado de: *PHYSICS STACK EXCHANGE*)

Compreender o funcionamento das ondas eletromagnéticas (EM) e os problemas que seu uso pode gerar constitui um grande desafio para o desenvolvimento de muitas das tecnologias atuais. As interferências sofridas por equipamentos eletrônicos representam uma das desvantagens da presença de campos eletromagnéticos. As interferências eletromagnéticas, ou EMI (do inglês *Electromagnetic Interferences*), são o fenômeno responsável por tais situações. Uma EMI consiste no ruído indesejado provocado pelas ondas eletromagnéticas propagadas a partir de um emissor externo. Essas interferências podem prejudicar ou até mesmo inutilizar um dispositivo eletrônico (YIN *et al.*, 2022).

O impacto que uma EMI causará em um equipamento dependerá da energia e da frequência das ondas geradas pelo emissor, bem como da resistência do dispositivo receptor em ser afetado, também conhecida como imunidade. Um dispositivo pode ser mais ou menos imune às EMIs dependendo de seu nível de proteção e do limite de tolerância às interferências. Ele será considerado imune se as EMIs geradas não afetarem gravemente seu funcionamento adequado e suscetível se ultrapassar o nível aceitável de tolerância do dispositivo (ÁLVAREZ *et al.*, 2023).

Para lidar com a geração de EMIs por acoplamento condutivo, costuma-se utilizar dispositivos como transformadores integrados no próprio caminho condutor. Por outro lado, para evitar acoplamentos por indução, capacitância e radiação, é empregada uma blindagem física que isola o emissor de ondas ou o receptor suscetível a sofrer uma EMI. Esta blindagem física é obtida com o uso de materiais de blindagem de radiação EM, que têm como objetivo eliminar ou



atenuar a radiação transmitida em seu caminho para o interior do material (HOLM *et al.*, 2010; PAI *et al.*, 2022; SÁNCHEZ, 2018).

Os materiais de blindagem EM podem ser baseados na reflexão ou na absorção das ondas EM, ou mesmo uma combinação de ambas, dependendo de sua aplicação. Os materiais de absorção são geralmente empregados para isolar o emissor da radiação, sendo de especial interesse quando vários equipamentos eletrônicos estão em um mesmo ambiente e é necessário que as ondas emitidas por um dos dispositivos não prejudiquem o funcionamento adequado de outro. O material de blindagem isolará o emissor e tentará reduzir a quantidade de ondas emitidas para o exterior. Por outro lado, os materiais de reflexão têm como objetivo isolar o dispositivo receptor da radiação suscetível de ser afetada pela EMI. Nesse caso, só importará que o dispositivo isolado não seja afetado pela radiação, independentemente dos efeitos que as ondas refletidas possam ter sobre outros objetos (YIN *et al.*, 2022).

Muitos sistemas de telecomunicações, como o sistema de radar ou a telefonia móvel, utilizam principalmente ondas EM no intervalo das micro-ondas. Existem sistemas de tecnologia radar que operam desde cerca de 3 a 30 MHz (banda HF) até o intervalo entre 75-110 GHz (banda W) (ÁLVAREZ *et al.*, 2023). Por outro lado, os sistemas de telefonia móvel 2G, 3G e 4G operam em frequências de 450 a 3800 MHz e de 24 a 80 GHz no caso da telefonia 5G.

Não se considera que essas ondas, que estão abaixo da frequência do ultravioleta distante, afetem diretamente a saúde. Isso ocorre porque a radiação não ionizante, como as ondas de rádio ou as micro-ondas, não tem energia suficiente para ionizar átomos ou moléculas. No entanto, elas podem deteriorar ou inutilizar o funcionamento de implantes com componentes eletrônicos, como os marcapassos. Nestes casos, o implante é potencialmente prejudicado pela geração de EMIs e, portanto, é de grande importância sua proteção com um material de blindagem que impeça a penetração da radiação. Para este fim, a blindagem é projetada de modo que a radiação seja completamente refletida. Além disso, o crescente desenvolvimento da tecnologia para a melhoria do desempenho humano, conhecida como HPET (*Human Performance Enhancement Technology*) em inglês, fará com que no futuro um maior número de pessoas tenha chips ou próteses biônicas implantadas. Para garantir seu funcionamento correto, será necessário complementá-los com uma boa blindagem (ÁLVAREZ *et al.*, 2023).

A presença de interferências causadas por ondas de frequências indesejadas pode, de forma semelhante, deteriorar a qualidade dos sistemas de chamada ou mensagens de telefonia móvel, bem como a precisão de detecção dos sistemas de radar. As blindagens para telefones

móveis ou dispositivos de radar baseiam-se fundamentalmente no mecanismo de reflexão da radiação EM, de modo a evitar que a onda chegue e prejudique o equipamento. No campo da defesa/inteligência, a tecnologia de baixa detectabilidade ou tecnologia *stealth* tenta evitar que armas ou objetos sejam detectados pelos sistemas de radar do inimigo. As ondas de radar atingem os corpos e recebem de volta as ondas refletidas para mapear a área inspecionada. O uso de um material de blindagem por absorção ao redor do corpo que se deseja ocultar do inimigo pode eliminar as ondas de radar incidentes e evitar que o objeto seja detectado.

O design e desenvolvimento de materiais de blindagem no intervalo das radiofrequências e micro-ondas constituem, em última análise, um desafio que tem ocupado os estudos da comunidade científica, governos e empresas ao longo dos anos. Para tal propósito, existe um interesse e complexidade especiais no controle dos diferentes mecanismos e frequências de blindagem, dependendo de sua aplicação.

### 2.3.2.2 Teoria da blindagem eletromagnética

O principal objetivo dos materiais de blindagem é eliminar ou, pelo menos, atenuar consideravelmente a radiação transmitida através do material. Para alcançar esse propósito, a estrutura do material deve aproveitar ou controlar os fenômenos que as ondas incidentes sofrem ao interagir com ele. Quando uma onda eletromagnética incide sobre um material, são gerados dois sinais diferentes: um que é refletido (radiação refletida) e está relacionado com a diferença de impedância entre os meios receptor e fonte, e uma onda absorvida (radiação absorvida) que é transmitida para o interior do material. Parte da onda transmitida se dissipa na forma de calor devido ao efeito Joule e é parcialmente refletida cada vez que encontra uma superfície em seu caminho. O conjunto de processos de reflexão que ocorrem em todos os planos secundários do interior do material pode causar interferências destrutivas, provocando o efeito de reflexão múltipla. A ocorrência desse mecanismo dependerá não apenas da espessura da amostra e da frequência da onda, mas também da permissividade do material. Consequentemente, a eficiência de blindagem eletromagnética (SE) de um determinado material é quantificada como a soma de três contribuições: reflexão, absorção e reflexões múltiplas (Figura 21) (YIN *et al.*, 2022).

Dessa forma, a SE pode ser otimizada aproveitando um desses mecanismos ou até mesmo combinando os diferentes mecanismos de blindagem. Sendo assim, SE pode ser expressa como (AL-SALEH *et al.*, 2009):

$$SE = SE_R + SE_A + SE_M \quad \text{Eq. 10}$$

onde  $SE$  é expressa em dB e representa a redução da intensidade do campo eletromagnético em um ponto no espaço após a inserção de uma barreira condutora entre o ponto e a fonte,  $SE_R$  é a soma das perdas iniciais por reflexão com as perdas por reflexão após a propagação da onda no interior do material de blindagem,  $SE_A$  é a perda por absorção no interior do material e  $SE_M$  é a perda por reflexões múltiplas. Todas essas grandezas são expressas em dB (AL-SALEH *et al.*, 2009).

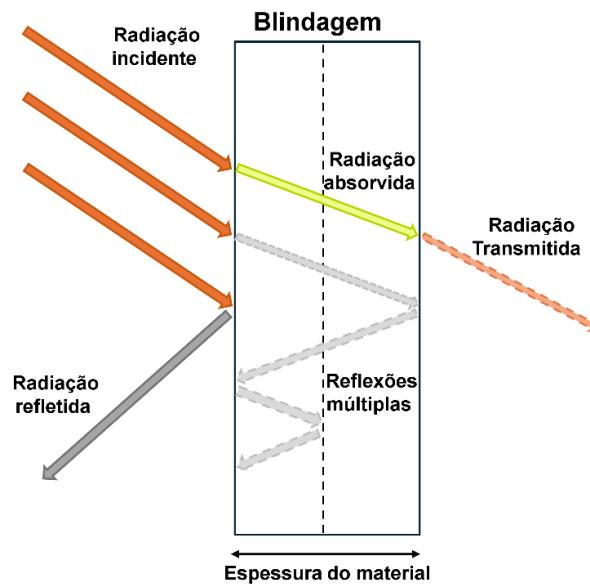


Figura 21: Esquemático dos mecanismos de blindagem eletromagnética em um material condutor (Elaborada pela autora).

Quando o material é condutor,  $SE_R$  e  $SE_A$  podem ser determinados teoricamente a partir das seguintes equações (AL-SALEH *et al.*, 2009):

$$SE_R = 39,5 + 10 \log \frac{\sigma}{2\pi f \mu} \quad \text{Eq. 11,}$$

$$SE_A = 8,7 \frac{d}{\delta} = 8,7 d \sqrt{\pi f \mu \sigma} \quad \text{Eq. 12,}$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica (S/m),  $f$  é a frequência da onda (Hz),  $\mu$  é a permeabilidade magnética ( $\mu = 4\pi \times 10^{-7}$  (H/m)),  $d$  é a espessura (m) e  $\delta$  é a distância que uma onda eletromagnética precisa penetrar em um material para sofrer uma diminuição de  $\frac{1}{e}$

vezes comparando com a sua intensidade inicial ( $e$  seria o número de Euler) (AL-SALEH *et al.*, 2009).

A consideração da perda por reflexões múltiplas ( $SE_M$ ) é significativa ao empregar metais finos e quando são utilizadas frequências muito baixas ( $\sim$ kHz). Teoricamente  $SE_M$  pode ser determinado como (SAINI *et al.*, 2012):

$$SE_M = 20 \log \left| 1 - 10^{-\frac{SE_A}{10}} \right| \quad \text{Eq. 13}$$

No entanto, em materiais compósitos que irão trabalhar em frequências elevadas (ordem de GHz) e com valores de perda por absorção ( $SE_A$ ) maiores que 10 dB,  $SE_M$  é geralmente desconsiderada. Portanto, para materiais compósitos, a eficiência total de blindagem pode ser determinada pela soma dos mecanismos de atenuação por reflexão ( $SE_R$ ) e absorção ( $SE_A$ ), conforme indicado pela seguinte equação (AL-SALEH *et al.*, 2009):

$$SE = 39,5 + 10 \log \frac{\sigma}{2\pi f \mu} + 8,7 d \sqrt{\pi f \mu \sigma} \quad \text{Eq. 14}$$

Por outro lado, se o compósito está formado por multicamadas, a  $SE_M$  não pode ser desprezada, já que esses materiais apresentam uma levada área superficial e pequenos valores de  $SE_A$ .

Em baixas frequências e quando  $d < \delta$ , a eficiência total de blindagem para um material compósito é quase exclusivamente devida à reflexão, uma vez que a absorção é um fenômeno relacionado à espessura e pode ser ignorada. A eficiência total de blindagem torna-se independente da frequência e pode ser expressa em termos da impedância da onda no espaço livre ( $Z_0 = 377 \Omega$ ), conforme mostrado na seguinte equação (LI *et al.*, 2008; MAHAPATRA *et al.*, 2008; SAINI *et al.*, 2012):

$$SE = 20 \log \left( 1 + \frac{\sigma d Z_0}{2} \right) \quad \text{Eq. 15,}$$

Sendo de igual forma  $\sigma$  a condutividade elétrica (S/m),  $d$  a espessura (m) e  $Z_0$  a impedância da onda no espaço livre.

Por outro lado, tem-se a perda por reflexão, também conhecida como refletividade (RL), que mede a redução na intensidade das ondas eletromagnéticas refletidas pelo material. A RL pode ser calculada utilizando a seguinte equação (SCHMITZ *et al.*, 2023):

$$RL = 20 \log S_{11} \quad \text{Eq. 16}$$

### 2.3.2.3 Fatores que influenciam a blindagem eletromagnética

Diversos fatores influenciam na determinação da eficiência de blindagem eletromagnética. Ao analisar as equações apresentadas anteriormente (Equações 10 a 16), torna-se evidente que a eficiência de blindagem depende dos seguintes parâmetros: (a) frequência do campo eletromagnético incidente, (b) propriedades do material (condutividade intrínseca, permeabilidade e permissividade), (c) espessura do material utilizado para a blindagem e (d) tipo de fonte do campo eletromagnético (campo elétrico ou campo magnético, onda plana) (GOOCH *et al.*, 2007).

Apesar da existência de diferentes mecanismos de blindagem, frequentemente busca-se ter a absorção como mecanismo principal. Isso ocorre devido aos problemas de interferência causados pelas ondas refletidas ao atingirem outros dispositivos eletrônicos. Essa condição é oposta à dos metais, que tradicionalmente foram empregados como materiais de blindagem e são puramente reflexivos. Essa característica é atribuída tanto a sua elevada condutividade elétrica quanto à grande diferença de impedância entre o meio de propagação da onda EM incidente e a superfície do metal (YIN *et al.*, 2022).

Por esse motivo, recentemente, os materiais com alta porosidade estão ganhando destaque, já que a porosidade permite reduzir a diferença de impedância com o meio. Estudos estão sendo realizados para compensar porosidade e boa condutividade elétrica, tendo assim uma maior eficiência no processo de blindagem. A condutividade elétrica favorece tanto o processo de reflexão quanto o de absorção. O processo de reflexão ocorre antes do processo de absorção, portanto, para favorecer o processo de absorção, é necessário reduzir ao máximo o processo de reflexão. Como o processo de reflexão é devido à diferença de impedância entre o meio e o material, para preparar materiais de blindagem absorventes, são utilizados materiais condutores que também possuam uma estrutura porosa tridimensional (PAI *et al.*, 2024).

Nestes casos, sua alta porosidade promove a redução da diferença de impedância entre o primeiro plano de incidência do material e o meio circundante. Além disso, a espessura do material também melhora a blindagem por absorção da radiação EM.

Dependendo do intervalo de frequências, um material de blindagem será eficaz em diferentes graus devido à sua estrutura e/ou composição. Portanto, é essencial identificar o intervalo de frequências onde o material é eficaz para uma aplicação específica.

#### 2.3.2.4 Blindagem eletromagnética e MA

A Manufatura Aditiva apresenta diversas vantagens ao criar soluções avançadas para blindagem EMI. Essas vantagens geralmente incluem: (1) superar as restrições de fator de forma e produzir objetos com tamanhos, formas e configurações personalizadas; (2) possibilitar o processamento e a integração de materiais (como metais, cerâmicas e seus compósitos) que são difíceis de processar por técnicas de fabricação tradicionais, expandindo assim a gama de materiais disponíveis; (3) permitir a criação fácil e econômica de protótipos para testes, o que pode facilitar a compreensão das relações entre a estrutura e o desempenho dos materiais de blindagem EMI, acelerando assim os processos de pesquisa e comercialização. Devido a essas vantagens significativas, a MA representa, de fato, uma mudança de paradigma na fabricação de materiais de blindagem EMI (LIU *et al.*, 2023).

No caso da técnica FFF, os materiais compatíveis com ela são tipicamente limitados a filamentos de termoplásticos e seus compostos. Os polímeros mais utilizados são: policarbonato (PC), poli(ácido láctico) (PLA), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), poliamida (PA), poliuretano termoplástico (TPU), polifenilsulfona (PPSU), poli(éter éter cetona) (PEEK), e poli(éter imida) (PEI) (TAN *et al.*, 2020). Esses termoplásticos são tipicamente eletricamente isolantes, portanto, para alcançar uma condutividade elétrica satisfatória para aplicações de blindagem EMI, eles precisam incorporar aditivos condutores (LI *et al.*, 2022; SHI *et al.*, 2022). Por exemplo, filamentos compostos funcionais foram fabricados incorporando nanofolhas de grafeno na matriz de PLA por meio de um método de mistura por solução, a condutividade elétrica foi de 0,3–78 S/m e a condutividade térmica de 0,38–3,22 W/m·K, ambas dependendo da concentração de grafeno utilizada. Os filamentos obtidos poderiam ser diretamente utilizados na técnica FFF para imprimir protótipos para blindagens EMI com estruturas personalizadas, fornecendo soluções multifuncionais (SHI *et al.*, 2022). Outros exemplos bem-sucedidos

incluem compostos de grafeno/CNTs/PLA (LV *et al.*, 2022), polietileno (PE)/grafeno (JING *et al.*, 2020), e PLA/CNT (WANG *et al.*, 2021).

A técnica FFF apresenta algumas desvantagens inerentes quando utilizada para fabricar protótipos para blindagem EMI. A primeira é que os filamentos compostos geralmente possuem condutividades elétricas relativamente baixas, sendo necessário um componente com alta condutividade para alcançar uma SE EMI suficiente. Aumentar a carga da mistura poderia melhorar a condutividade, porém, afeta a processabilidade e a capacidade de impressão dos filamentos fabricados. A segunda desvantagem está relacionada à fabricação dos filamentos antes da impressão, o que pode aumentar os custos. Outra desvantagem são os vazios entre filamentos e a resistência relativamente fraca da ligação entre camadas dos objetos impressos, levando a um desempenho mecânico inferior quando comparado aos protótipos equivalentes fabricados por técnicas tradicionais. Apesar dessas desvantagens significativas, a técnica de FFF ainda pode ser considerada uma das técnicas de MA mais flexível e econômica para criar protótipos de blindagem EMI, permitindo o estudo das relações entre geometria, estrutura e desempenho, e prometendo grande aplicabilidade para aplicações comerciais devido à simplicidade do processo de impressão e à popularização das impressoras (LIU *et al.*, 2023).





### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

O material de estudo desta tese de doutorado foi o filamento comercial *Gel-Lay -175-R250* — uma combinação de Álcool Polivinílico (PVA) e termoplástico elastômero (TPE) —, com diâmetro de 1,75 mm, produzido pela empresa *Lay Filaments*<sup>®</sup> (Alemanha). Para feitos de comparação, durante a etapa de caracterização do filamento comercial, foram utilizados dois materiais para a produção de amostras padrão para análises de espectroscopia: (i) um PVA em pó, fornecido pela *Sigma Aldrich*<sup>®</sup>; e (ii) um pó de Poliamida 12 (PA12) (*VESTOSINT*<sup>®</sup>) da empresa *EVONIK*<sup>®</sup>. Para a polimerização *in situ* da polianilina utilizou-se o monômero de anilina (Ani) (teor de 99,95), o cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e o hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) fornecidos pela *NEON*<sup>®</sup>. Também foi utilizado o ácido clorídrico (HCl) fornecido pela *Vetec*<sup>®</sup>.

#### 3.2 METODOLOGIA

##### 3.2.1 Metodologia geral do trabalho

A pesquisa foi dividida em três etapas: (i) estudo do filamento comercial, (ii) caracterização e revestimento de peças impressas e (iii) aplicação dos protótipos produzidos. Além da utilização de peças por MA para a caracterização do material em seu estado impresso, a Impressão 3D também foi aplicada na confecção de componentes para testes de respostas sensoriais e de blindagem eletromagnética. Cada etapa será delineada posteriormente. A Figura 22 ilustra o esquema da metodologia geral que será adotada nesta tese.

A impressora 3D Ender-3 V2 Neo da *Creality*<sup>®</sup> (Figura 23) foi utilizada em todas as fases da pesquisa. As dimensões da plataforma de construção da máquina são de (220x220x250) mm; as dimensões do equipamento são de (438x424x472) mm; a temperatura máxima de extrusão é de 260 °C, enquanto a temperatura da mesa é de 100 °C. Os parâmetros de impressão que se mantiveram constantes ao longo de todo o processo de impressão encontram-se listados na Tabela 2.

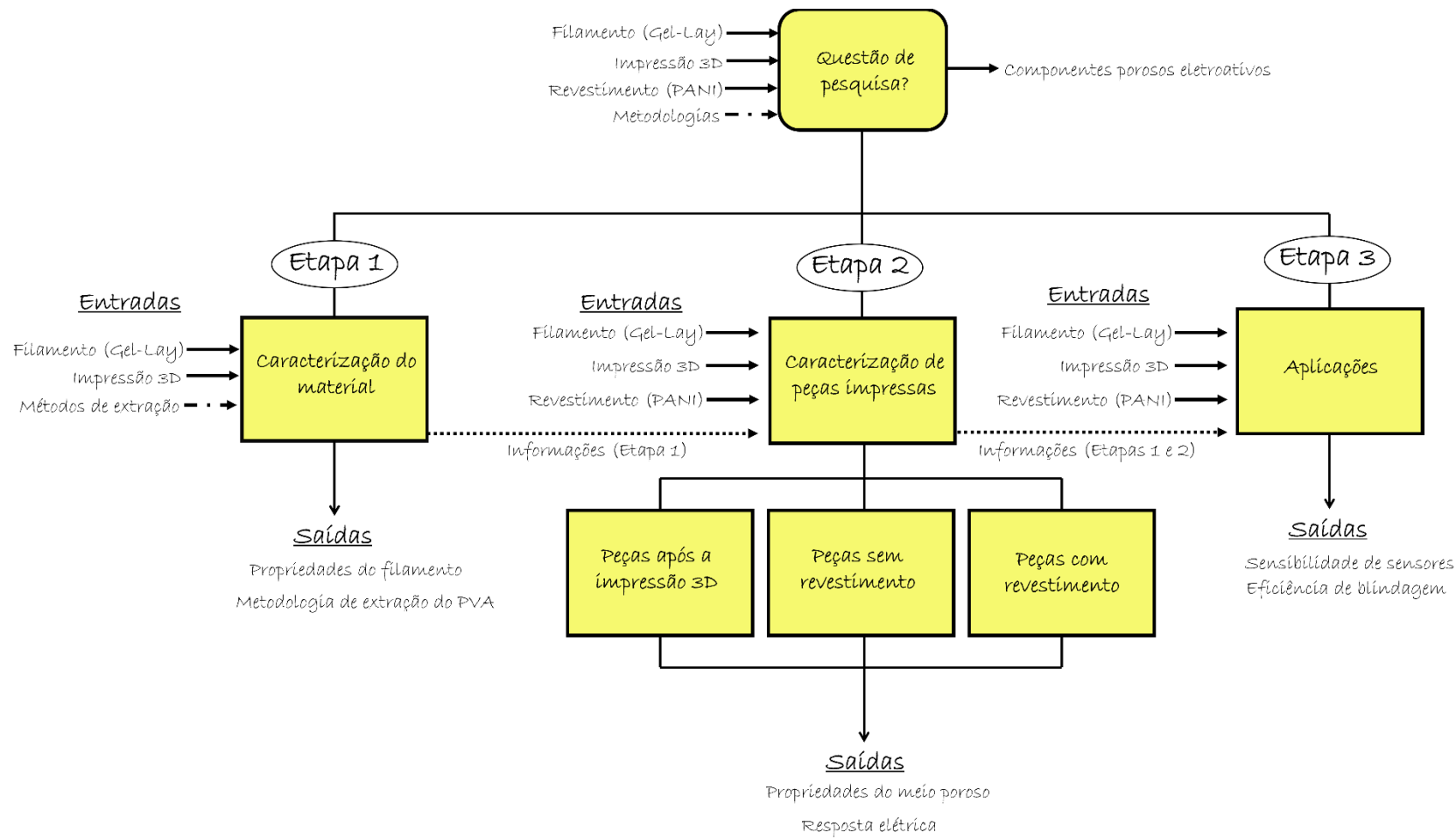


Figura 22: Esquemático da metodologia geral: Estudo do filamento comercial e revestimento e caracterização de peças impressas (Elaborada pela autora).

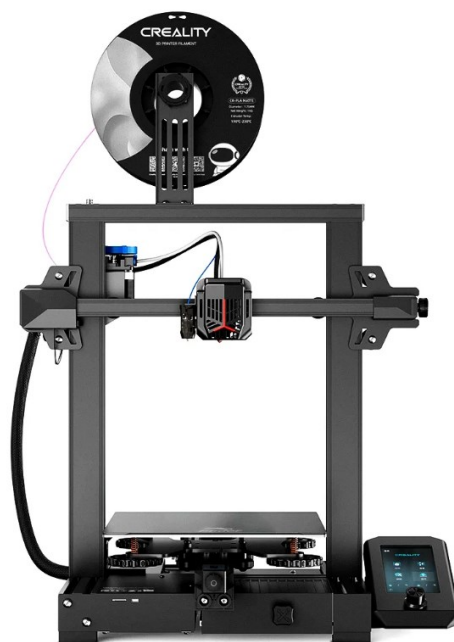


Figura 23: Impressora 3D Ender-3 V2 Neo da Creality® (Creality).

Tabela 2: Parâmetros de impressão mantidos constantes ao longo do estudo.

<b>Parâmetros de impressão</b>	<b>Valores utilizados</b>
Velocidade de impressão	40 mm/s
Temperatura de extrusão	235 °C
Temperatura da base	70 °C

Posteriormente serão detalhadas as amostras impressas em cada fase, em termos de dimensões, geometria e parâmetros de impressão.

Dispondo do modelo 3D dos objetos a serem impressos, o *software* de fatiamento *PrusaSlicer* (Prusa Research) na versão 2.4.2 foi utilizado para ajustar os parâmetros do processo FFF e gerar o arquivo de construção das peças G-code. Este arquivo é responsável por guiar as operações da máquina durante a impressão dos modelos.

### 3.2.2 Etapa 1: Processo de extração do PVA e caracterização do filamento

O procedimento experimental para a investigação da etapa inicial foi conduzido em duas fases, conforme representado na Figura 24. A primeira fase concentrou-se na avaliação do processo de extração de PVA em cubos impressos, visando selecionar a metodologia mais apropriada para essa extração. A segunda fase englobou a caracterização do filamento, abrangendo a análise de sua morfologia e propriedades, tanto antes quanto após a extração,

através de técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).

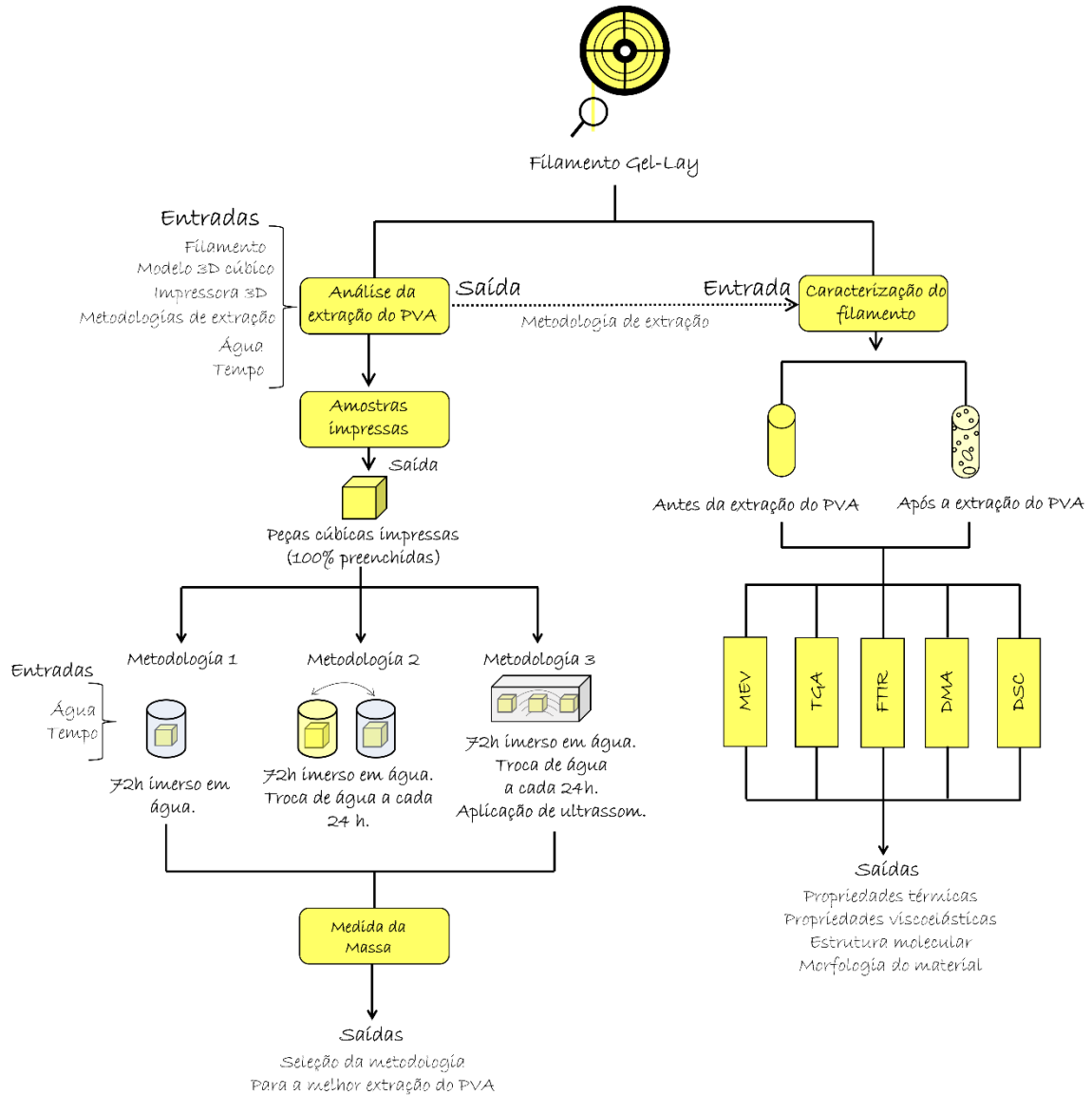


Figura 24: Esquemático da primeira etapa da metodologia: extração do PVA e caracterização do filamento (Elaborada pela autora).

### (1) Fase 1: Análise e extração do PVA

Com o propósito de investigar o processo de extração do PVA, foram fabricadas estruturas cúbicas, com dimensões de (10x10x10) mm, 100% preenchidas (Figura 25). Os

parâmetros de impressão estabelecidos para a fabricação das peças encontram-se especificados na Tabela 3.

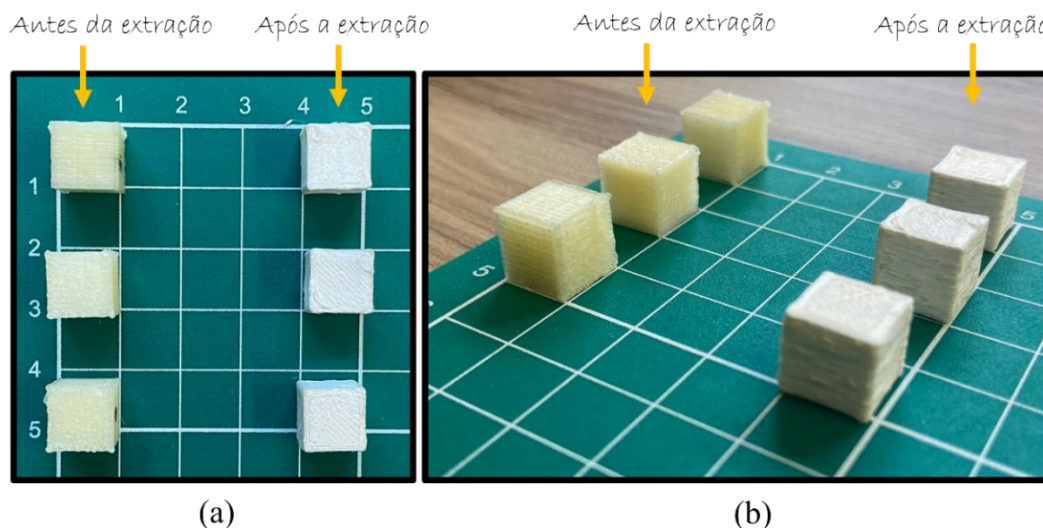


Figura 25: Cubos impressos para o estudo da extração de PVA: (a) vista superior e (b) vista em perspectiva (Elaborada pela autora).

Tabela 3: Parâmetros de impressão utilizados para a impressão dos corpos de prova para o estudo da extração do PVA.

Parâmetros de impressão	Valores utilizados
Espessura de camada	0.3 mm
Número de perímetros	3
Percentual de preenchimento	100%
Ângulo de varredura	45°
Retração	2 mm

Foram adotadas três metodologias para o processo de extração do PVA nas peças cúbicas impressas. A qualidade da técnica de extração foi avaliada pela perda máxima de massa dos cubos. Cada metodologia envolveu três cubos, cujas massas foram medidas após a impressão, após a sua saída imediata do processo de extração (em água) e, por fim, até que se obtivesse um valor de massa constante — considerando também a perda de água pela secagem natural dos cubos. As medições de massa foram realizadas em uma balança analítica modelo XS205 da *Mettler Toledo* (0,01 mg/0,1 mg), localizada no Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Na primeira metodologia, cada cubo foi submerso em 80 ml de água por 72 horas. O segundo método baseou-se na permanência dos cubos em 80 ml de água por 72 horas, com substituição de água a cada 24 horas. A terceira metodologia envolveu a imersão dos cubos em

um banho de ultrassom (*Unique*) a 40 kHz por 72 horas, com substituição de água a cada 24 horas.

## (2) Fase 2: Caracterização do filamento

Após a seleção da metodologia de extração, a segunda fase iniciou com a caracterização do filamento em sua forma original e após a extração do PVA (Figura 26).

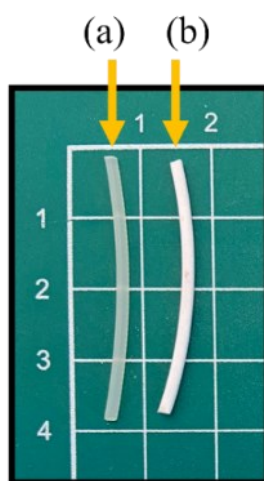


Figura 26: (a) Filamento antes e (b) após a extração do PVA (Elaborada pela autora).

A morfologia da superfície da fratura do filamento, antes e após a extração do PVA, foi analisada utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Um microscópio Tescan, modelo VEGA3 (Tescan, República Tcheca), pertencente ao LCM-LabMat, foi utilizado para análise. O microscópio foi operado com uma tensão de aceleração de 10 kV. Antes da análise, todas as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e posteriormente recobertas com ouro. O revestimento foi realizado e um equipamento Baltec/SCD 005 (Sputter Coater) com corrente de 40 mA, por 40 segundos, em atmosfera de argônio.

A estabilidade térmica do filamento, nas diferentes condições, foi avaliada a partir da Análise Termogravimétrica (TGA) usando um equipamento STA 449 F1 Jupiter (Netzsch™) do LabMat-UFSC. Aproximadamente 10 mg de material foram aquecidos de 25 a 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob uma atmosfera de nitrogênio com uma taxa de fluxo de gás de 40 ml/min.

Com o intuito de identificar o tipo de TPE presente no filamento, a análise por infravermelho foi realizada utilizando um espectrômetro FTIR (Bruker FTIR, modelo TENSOR

27, disponibilizado pelo LabMat-UFSC) no modo de reflexão total atenuada (ATR). Os espectros FTIR foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  a uma taxa de varredura de 4  $\text{cm}^{-1}$  e uma média de 32 varreduras por amostra.

As curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e de tangente delta ( $\text{Tan } \delta$ ), em função da temperatura, foram obtidas através da Análise Dinâmica Mecânica (DMA) em um equipamento DMA 242 E Artemis da Netzsch™, disponibilizado no LabMat-UFSC. A análise foi realizada no modo de tração com uma frequência de oscilação de 5 Hz. Amostras de filamento, antes e após a extração, com dimensões de (30x1,75) mm (Figura 27) foram analisadas na faixa de temperatura de -100 °C a 120 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, força de 2,5 N e uma amplitude de deformação de 20  $\mu\text{m}$ .

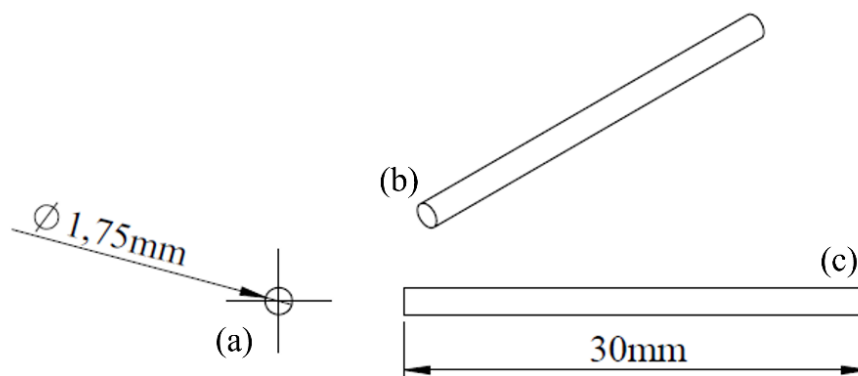


Figura 27: Amostra utilizada para ensaio de DMA por tração: (a) vista frontal, (b) perspectiva e (c) lateral (Elaborada pela autora).

Por fim, a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi empregada para determinar as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e fusão ( $T_m$ ) do filamento antes e após a extração do PVA. Os termogramas foram adquiridos no equipamento DSC *NETZSCH Instruments*®, localizado no departamento de Engenharia de Materiais da UFSC campus Blumenau, sob atmosfera de nitrogênio. Foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra em uma faixa de temperatura entre 25 e 230 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e de resfriamento de - 10 °C/min.

### 3.2.3 Etapa 2: Caracterização das peças impressas

A síntese da segunda etapa da metodologia deste estudo encontra-se apresentada na Figura 28.

#### (1) Fase 1: Impressão 3D das amostras

Este tópico trata a fabricação de peças impressas em Gel-lay, as quais foram avaliadas em três condições: (i) recém impressas, (ii) após a extração de PVA e (iii) após o revestimento com polianilina. Foram impressas amostras com 100% de preenchimento para os ensaios de FTIR, DSC, TGA, reologia, MEV, micro-TC e DMA. Todos os parâmetros de impressão configurados para a fabricação das peças mencionadas estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de impressão para amostras de DMA.

Parâmetros de impressão	Ajuste
Espessura de camada	0,3 mm
Número de perímetros	3
Percentual de preenchimento	100%
Padrão de preenchimento	Retilíneo
Ângulo de varredura	45°
Multiplicador de extrusão	1
Velocidade de impressão	40 mm/s

Para a análise de DMA, foram fabricadas amostras paralelepípedicas com dimensões de (60x10x4) mm (Figura 29). Em cada condição de análise, foram avaliadas três peças, totalizando nove corpos de prova (CPs) produzidos. Os objetos foram construídos em conjuntos de três amostras, impressas simultaneamente na parte central da plataforma de construção, utilizando a orientação “no plano”, ou seja, com a dimensão de 4 mm ao longo do eixo Z de empilhamento.

Para o ensaio de reologia, foram utilizados elementos padronizados na forma de discos com diâmetro de 25 mm e espessura de 1 mm, conforme ilustrado na Figura 30. Assim como as peças de DMA, os discos foram impressos “no plano” (dimensão de 1 mm em Z) e em conjuntos de três amostras construídas simultaneamente, resultando em um total de nove amostras, considerando as três condições de análise.



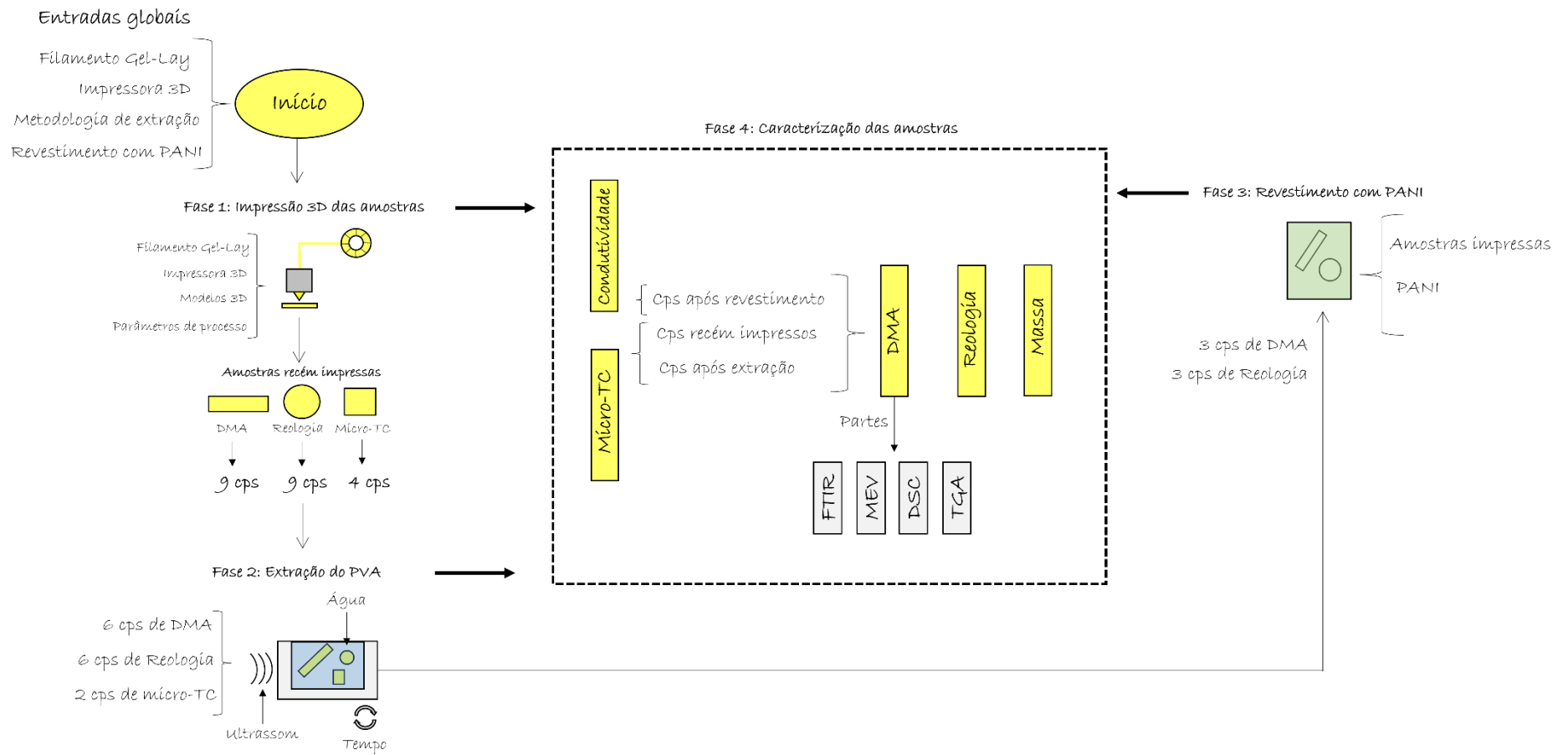


Figura 28: Esquemático da metodologia adotada na segunda etapa do estudo (Elaborada pela autora).

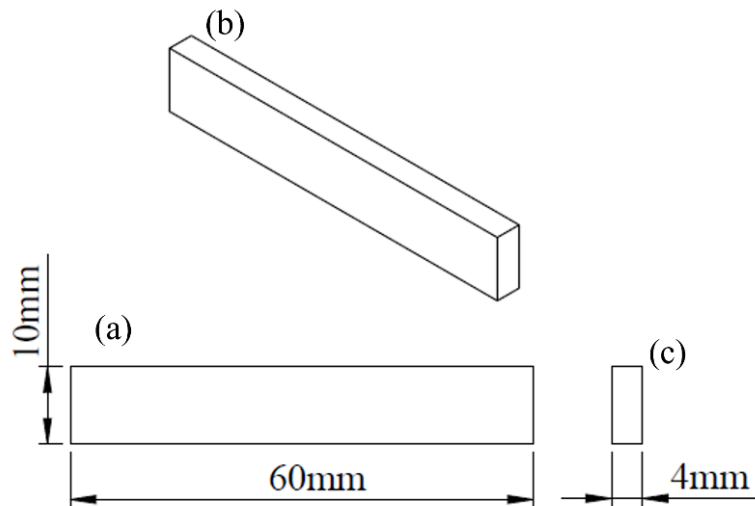


Figura 29: Amostra utilizada para ensaio de DMA por dual cantiléver: (a) vista lateral, (b) perspectiva e (c) frontal (Elaborada pela autora).

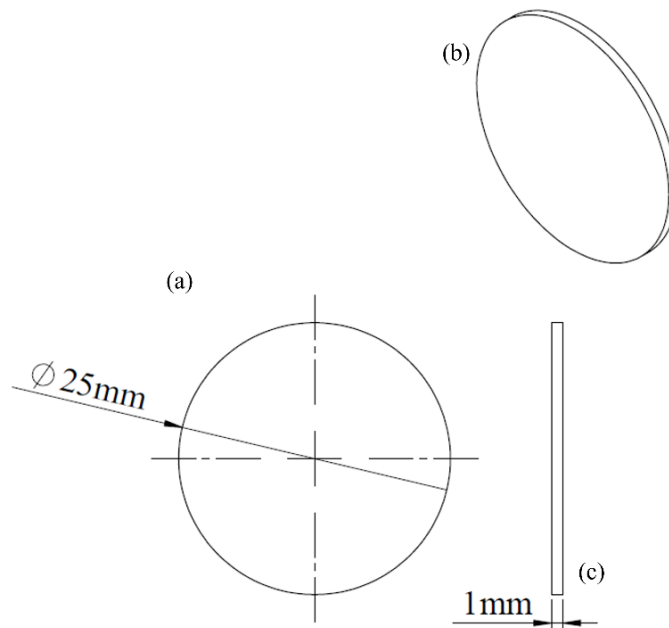


Figura 30: Amostra utilizada para ensaio de reologia: (a) vista lateral, (b) perspectiva e (c) frontal (Elaborada pela autora).

Por fim, foram obtidas as amostras para a micro-TC. Neste caso, foram impressos cubos com 15 mm de lado (Figura 31). Diferentemente das análises de DMA e reologia, para a tomográfica foram fabricados apenas quatro cubos: dois para avaliação na condição recém impressa e dois para a condição após a extração.

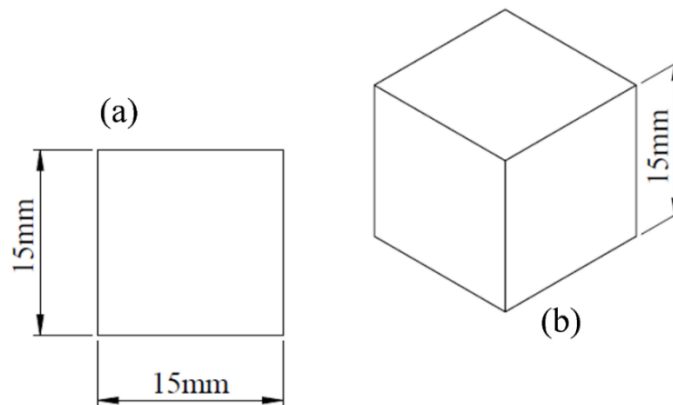


Figura 31: Amostra utilizada para ensaio de micro-TC (Elaborada pela autora).

### **(1) Fase 2: Extração do PVA**

Após a seleção, na etapa 1, da metodologia que demonstra os melhores resultados na extração do PVA, a mesma será aplicada para a extração nas peças impressas nessa nova etapa. Um conjunto de seis peças de DMA, outro de seis peças de reologia e outro de duas peças de micro-TC foram submetidos a este método de extração. É relevante destacar que, de cada grupo de seis amostras (DMA e reologia), três foram revestidas com PANI.

### **(2) Fase 3: Revestimento com PANI**

O revestimento das peças foi realizado por imersão em meio ácido durante a polimerização oxidativa *in situ* da Anilina, utilizando  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como agente oxidante. A metodologia empregada neste estudo seguiu o procedimento descrito por Merlini *et al.* (2015), conforme ilustrado na Figura 32.

Inicialmente, uma quantidade adequada de Anilina (dependendo do volume total de solução desejado) foi adicionada a uma solução de ácido clorídrico ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e agitada em temperatura ambiente com o auxílio de um agitador magnético *C-MAG HS 7® (IKA®)*. Em seguida, as peças impressas após a extração do PVA foram imersas nesta solução. Após 10 minutos, o  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , previamente dissolvido em água destilada, foi adicionado lentamente por gotejamento utilizando uma pipeta. Após 24 horas de reação, as peças revestidas com PANI foram cuidadosamente lavadas com água destilada para remover os subprodutos e resíduos da reação. Por fim, as peças revestidas foram secas em uma estufa *DeLeo® Equipamentos*

Laboratoriais (com capacidade de 252 L e controle de temperatura entre 50 e 250 °C) a 60 °C por 24 horas.

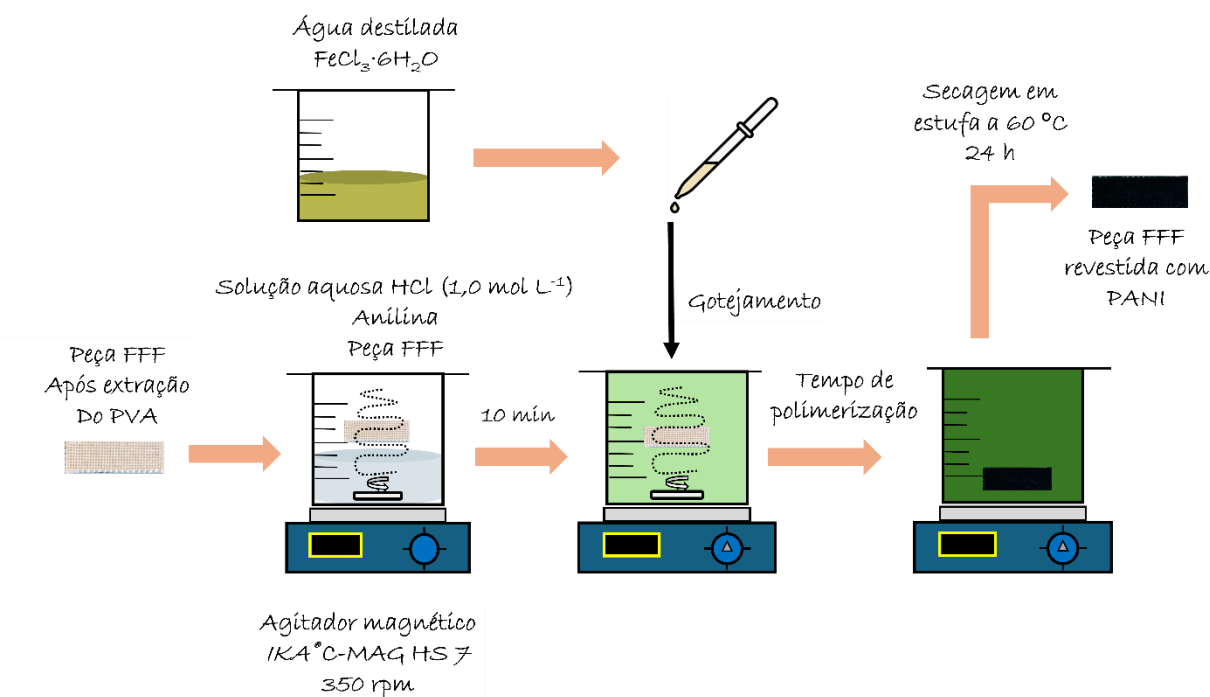


Figura 32: Procedimento seguido para o processo de polimerização in situ das peças impressas após extração do PVA (Elaborada pela autora).

Os volumes da solução de ácido clorídrico contendo Anilina e da solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvido devem ser iguais. Além disso, a soma desses volumes deve ser suficiente para garantir que as peças a serem revestidas sejam completamente imersas. Isso também garante que a solução final apresente uma concentração de HCl de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , com pH adequado para a síntese de PANI. Com base nos resultados encontrados por Merlini *et al.* (2015), a concentração de Anilina na solução final foi fixada em  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto a razão molar de oxidante para monômero foi fixada em 2:1 para todas as amostras. A Figura 33 apresenta o passo a passo do processo de síntese.

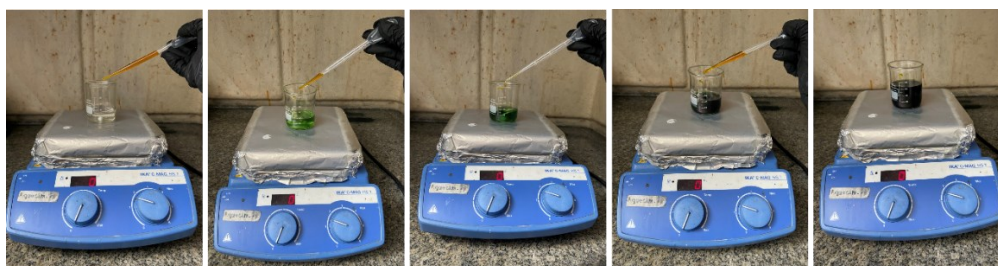


Figura 33: Ilustração da mudança de cor no processo de polimerização oxidativa in situ (Elaborada pela autora).

#### (1) Fase 4: Caracterização das amostras

Para a realização da microtomografia computadorizada (micro-TC), foi utilizado um scanner *SkyScan1174v2*. Os parâmetros de aquisição foram os seguintes: tensão da fonte de 50 kV, corrente da fonte de 800  $\mu\text{A}$ , tamanho de pixel da imagem de 19,61  $\mu\text{m}$ , tempo de exposição de 8500 ms, passo de rotação de 0,900 graus, correção de campo plano ativada, média de quadros ativada (3), sem filtro e duração da varredura de 01:31:28.

Para a reconstrução, foi utilizado o *software NRecon*, versão 1.7.0.4, com suavização de 2, correção de artefatos de anel de 8, correção de endurecimento do feixe de 25% e valores mínimos e máximos para conversão de TC para imagem de 0,003000 e 0,050000, respectivamente.

Para a morfometria, foi utilizado o *software CTAn*, versão 1.20, com todos os cálculos realizados sobre a mesma ROI (Região de Interesse), resultando em um volume de interesse (VOI) de  $1,9136 \times 10^{12} \mu\text{m}^3$ .

A massa para as amostras recém impressas, após a extração de PVA e após o revestimento, foi monitorada para todos os corpos de prova. Para isso, o processo descrito na seção 3.2.2 foi seguido no caso das amostras após extração. No caso das amostras revestidas, sua massa foi medida 24 horas após serem retiradas da estufa. Tanto a balança quanto a estufa utilizada foram as mesmas descritas anteriormente.

A amostras de DMA, fabricadas na Fase 1 e pós-tratadas nas Fases 2 e 3, foram analisadas em modo *dual cantilever* no equipamento descrito na seção 3.2.2. Assim como na primeira etapa, através dessa técnica foram analisadas as curvas de  $E'$  e  $\text{Tan } \delta$  em função da temperatura. O ensaio foi conduzido na faixa de temperatura de  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , força de 2,5 N, amplitude de deformação de 20  $\mu\text{m}$  e frequência de oscilação de 1 Hz. Parte destas amostras também foi utilizada para ensaios de FTIR, DSC, TGA e MEV, utilizando os mesmos equipamentos e parâmetros empregados na Etapa 1 (seção 3.2.2).

O comportamento reológico do Gel-Lay impresso com e sem extração do PVA, bem como o revestido com PANI, foi analisado em um Reômetro oscilatório modelo *Hybrid Discovery HRI* da *TA Instrument*. O equipamento, de placas paralelas, encontra-se localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O teste foi realizado no regime de viscoelasticidade linear em atmosfera de nitrogênio a uma temperatura de  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , em frequência variando entre 0,01 e 100 Hz com

deformação de 0,5%. Através desta análise foram obtidas as curvas de módulo de armazenamento ( $G'$ ), de perda ( $G''$ ) e da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência.

Especialmente no caso das amostras revestidas com PANI, foram realizadas medições de condutividade elétrica para DMA e reologia. Para isso, empregou-se o método de medição de 4 pontas. As medidas foram conduzidas nas instalações do Grupo de Pesquisa em Polímeros e Manufatura Aditiva (GPMA) - UFSC.

Neste método a corrente é aplicada entre os terminais externos, com uma fonte de tensão DC Keithley, modelo 6220, e a diferença de potencial é medida entre os terminais internos, com um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A (Figura 34). A condutividade foi calculada inserindo os valores de corrente aplicada e tensão obtida no eletrômetro a partir da equação (17):

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{\ln 2}{\pi} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde,  $\sigma$  é a condutividade elétrica (S/cm),  $I$  é a corrente elétrica (A),  $d$  é a espessura da amostra (cm),  $U$  é a diferença de potencial (V) e  $\ln 2/\pi$  é o fator de correção.

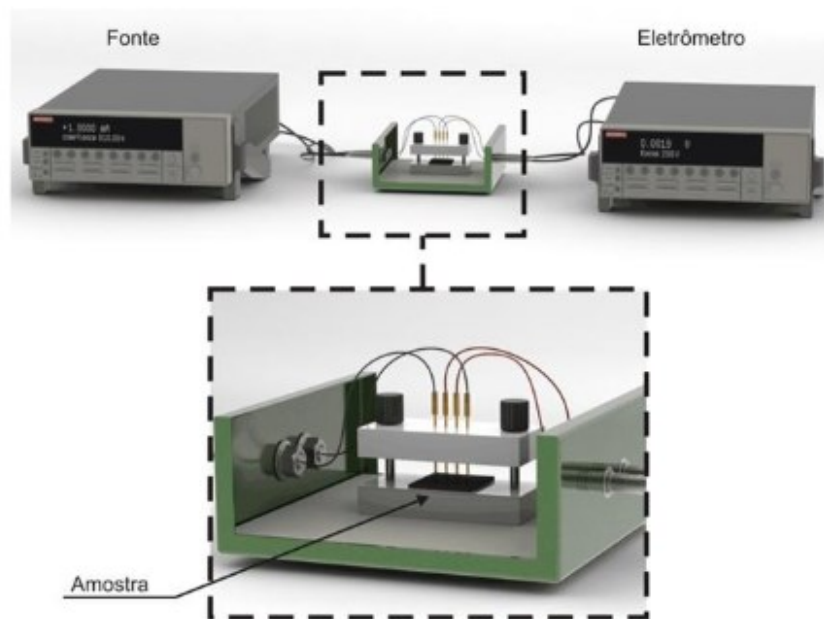


Figura 34: Dispositivo para medição da condutividade elétrica pelo método de 4 pontas (RAMÔA, 2015).

### 3.2.4 Etapa 3: Modelos para aplicações

Nesta etapa, foram avaliadas duas possíveis aplicações para as peças impressas, após a extração e com revestimento de PANI: (i) escudos para blindagem eletromagnética e (ii) sensores

químicos. Ressalta-se que todas as peças revestidas nesta etapa seguiram a metodologia descrita na fase 3 da seção 3.2.3. O esquemático geral da etapa encontra-se ilustrado na Figura 35.

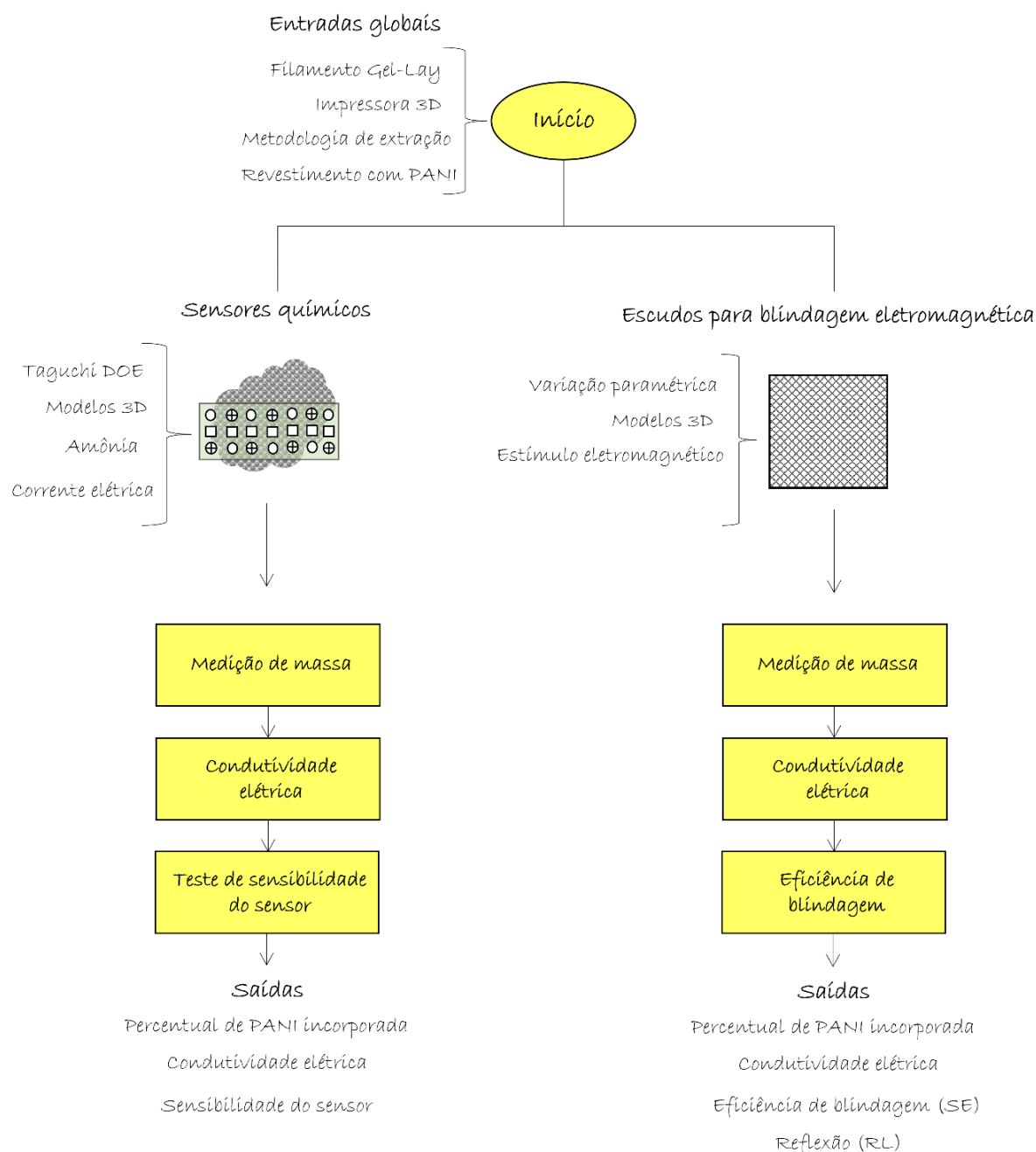


Figura 35: Esquemático geral da terceira etapa da pesquisa (Elaborada pela autora).

A peças para ensaios de blindagem eletromagnética foram projetadas no formato de placas com dimensões de (45x45x2) mm (Figura 36). Foram confeccionadas, utilizando a técnica FFF, modelos 100% preenchidos (com padrão retilíneo e ângulo de varredura de 45°) e com

densidade de 20%, utilizando nesse último caso padrão de preenchimento honeycomb (hexagonal) (Figura 37). Para cada condição, foram fabricadas sete amostras. Sendo assim, duas amostras foram testadas na sua condição recém impressas, duas após a extração de PVA e três após revestidas com PANI. As amostras nos três estados foram comparadas para estabelecer o efeito do revestimento sobre a EMI SE e o RL.

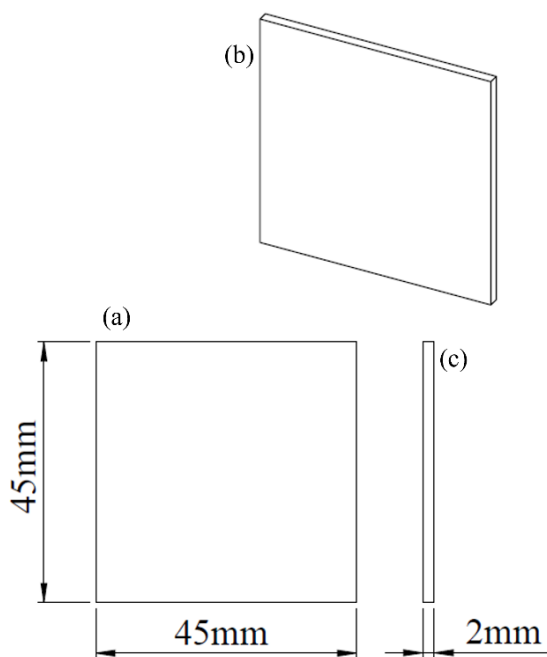


Figura 36: Amostra utilizada para ensaio de blindagem eletromagnética: (a) vista lateral, (b) perspectiva e (c) frontal (Elaborada pela autora).

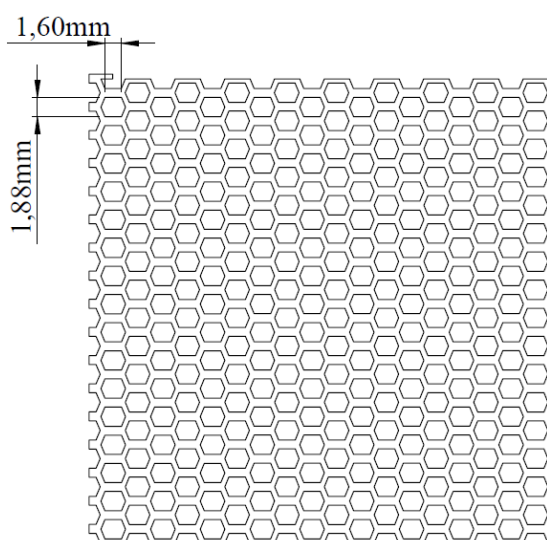


Figura 37: Amostras com preenchimento Honeycomb (Elaborada pela autora).



A análise da eficiência de blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE) e de refletividade (RL) foram conduzidas na faixa de frequência das micro-ondas (8 a 12 GHz), empregando o analisador de rede vetorial ENA E5080B® (*Keysight*®), acoplado a um guia de ondas retangular. Este equipamento está localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Os cálculos da EMI SE e de RL foram realizados a partir dos parâmetros de espalhamento (*scattering parameters*) relacionados com a intensidade da onda incidente refletida ( $S_{11}$  ou  $S_{22}$ ) e da onda transmitida ( $S_{21}$  ou  $S_{12}$ ) através da amostra. Para isso, foi utilizada a equação 18 e a equação 19 respectivamente.

$$EMI\ SE = 10 \log \frac{1}{|S_{12}|^2} = 10 \log \frac{1}{|S_{21}|^2} \quad \text{Eq. 18}$$

$$RL = 20 \log S_{11} \quad \text{Eq. 19}$$

Continuando com a apresentação dos componentes destinados aos testes funcionais, foram projetadas amostras para atuar como sensores químicos na identificação de gases, especificamente de amônia ( $NH_3$ ). Em geral, as amostras apresentaram dimensões de (30x10x2) mm e de (30x10x4) mm (Figura 38).

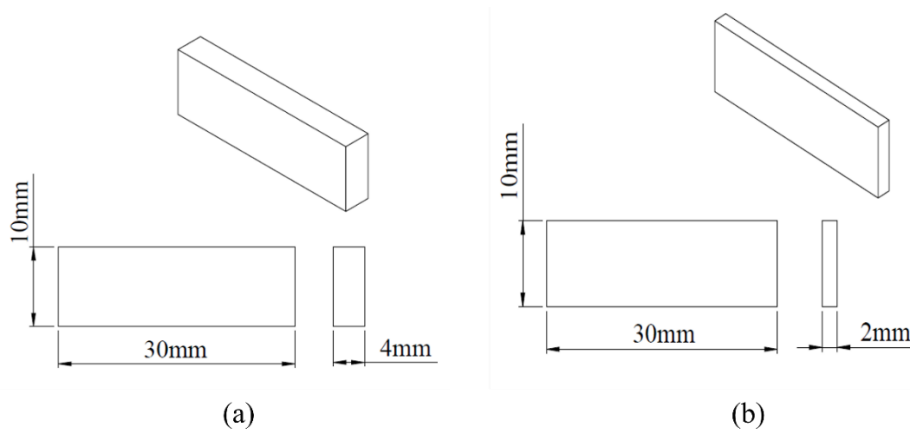


Figura 38: Dispositivos sensoriais, (a) amostras com (30 x 10 x 4) mm e (b) amostras com (30 x 10 x 2) mm (Elaborada pela autora).

Neste contexto específico, foram construídas amostras com variações paramétricas. O estudo avaliou a influência de variáveis como: espessura de camada ( $E_c$ ), percentual de preenchimento ( $P_p$ ), espessura da peça ( $E_p$ ), multiplicador de extrusão ( $M_e$ ) e padrão de

preenchimento ( $T_p$ ). Para cada fator, foram atribuídos dois níveis (conforme apresentado na Tabela 5), e as combinações entre os fatores e seus respectivos valores foram determinadas por meio da aplicação de um arranjo ortogonal L8 de Taguchi (Tabela 6). Em cada condição, linhas da Tabela 6, foram impressas duas amostras. A resposta adotada para medir a qualidade dos dispositivos foi a sensibilidade.

Tabela 5: Fatores e níveis para o estudo da construção dos dispositivos sensoriais.

<b>Parâmetros fixos</b>		
<sup>3</sup> Parâmetro	Ajuste	
$T_c$ (°C)	235	
$T_b$ (°C)	70	
$V_i$ (mm/s)	40	
$\hat{A}_v$ (°)	45	
<b>Parâmetros variáveis</b>		
Fatores	Níveis	
	1	2
$E_c$ (mm)	0,15	0,35
$P_p$ (%)	50	80
$E_p$ (mm)	2	4
$M_e$	1	1,2
$T_p$	Raster	Gyroid

Tabela 6: Parâmetros utilizados para o estudo no Taguchi.

Condições	Taguchi				
	$E_c$ (mm)	$P_p$ (%)	$E_p$ (mm)	$M_e$	$T_p$
1	0,15	50	2	1	Raster
2	0,15	50	2	1,2	Gyroid
3	0,15	80	4	1	Raster
4	0,15	80	4	1,2	Gyroid
5	0,35	50	4	1	Gyroid
6	0,35	50	4	1,2	Raster
7	0,35	80	2	1	Gyroid
8	0,35	80	2	1,2	Raster

Além da investigação dos dispositivos construídos com as variações paramétricas mencionadas, foram conduzidos estudos variando a espessura do dispositivo entre 1 e 4 mm ( $E_1$  - espessura da peça de 1mm,  $E_2$  - espessura da peça de 2mm,  $E_3$  - espessura da peça de 3mm e  $E_4$  - espessura da peça de 4mm) (Tabela 7), e o percentual de preenchimento em 20%, 30%, 40%

<sup>3</sup> Parâmetros fixos: temperatura de extrusão ( $T_c$ ), temperatura da base ( $T_b$ ), velocidade de impressão ( $V_i$ ), ângulo de varredura ( $\hat{A}_v$ ).

e 50% (Tabela 8), mantendo constantes os parâmetros que apresentaram os melhores resultados no primeiro estudo realizado. Outro estudo consistiu em testar dispositivos sob as mesmas condições descritas na Tabela 6, porém, variando a razão de razão molar de oxidante para monômero de 2:1 para 2:0,5.

Tabela 7: Parâmetros de impressão utilizados para o estudo da resposta sensorial em função da espessura da peça.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Espessura da peça	1,2,3 e 4 mm
Espessura da camada	0,15 mm
Percentual de preenchimento	50%
Multiplicador de extrusão	1
Padrão de preenchimento	Gyroide

Tabela 8: Parâmetros de impressão utilizados para o estudo da resposta sensorial em função do percentual de preenchimento da peça.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Percentual de preenchimento	20,30,40 e 50%
Espessura da peça	2 mm
Espessura da camada	0,15 mm
Multiplicador de extrusão	1
Padrão de preenchimento	Gyroide

O dispositivo utilizado para medir a corrente elétrica dos sensores em função do tempo consiste em um sistema em série, composto por uma fonte de tensão, um picoamperímetro e um suporte para fixação da peça a ser testada. A Figura 39 ilustra esquematicamente o arranjo experimental empregado.

A fonte de tensão utilizada foi a Keithley modelo 228A com escala  $\pm 10,00V$  (com resolução de 10 mV). O valor de tensão foi ajustado manualmente e durante todo o experimento manteve-se em 2V. O amperímetro utilizado foi o Keithley modelo 6485 no modo de auto escala, sendo que na escala mais sensível (até 2 nA) possui resolução de 0,01 pA e ruído típico 0,02 pA. O sistema pode medir correntes até 20 mA e tem isolamento interno de  $5 \times 10^{11} \Omega$ . A análise da corrente elétrica foi feita, automaticamente, através da conexão serial do picoamperímetro com um microcomputador. Os dados fornecidos foram obtidos através do *software* “6485 Logger”, baseado em LabView, desenvolvido pelo professor Dr. Lucio Sartori Farenzena, do departamento de Física da UFSC. Com intuito de reduzir o ruído e melhorar a reprodutibilidade nas medidas, cada valor registrado de corrente é resultado da média de três medianas (com cinco medidas em cada mediana). Os dados são apresentados na tela do computador na forma de uma curva de corrente como função do tempo.

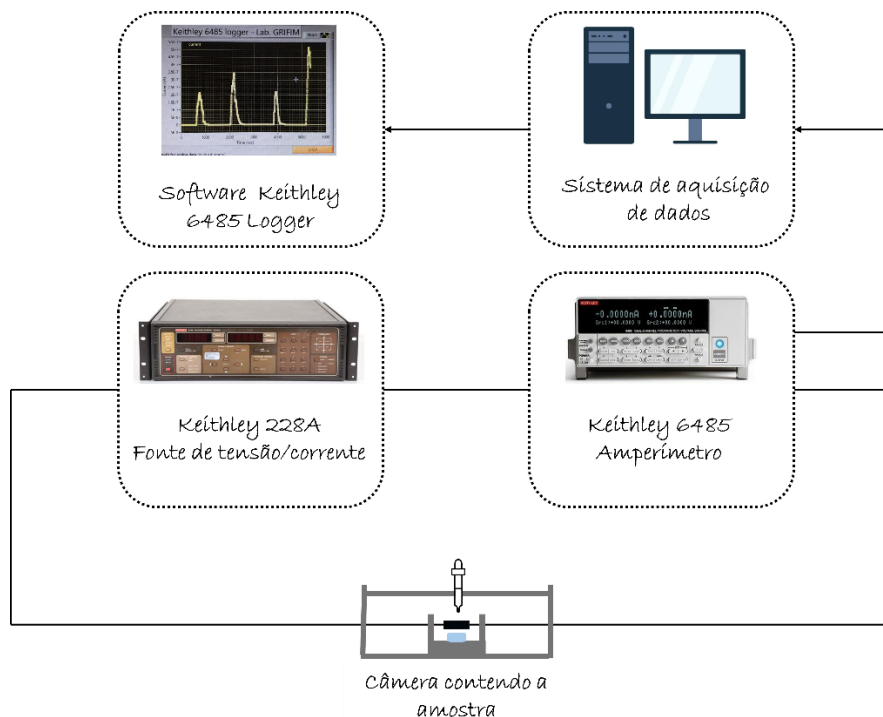


Figura 39: Representação esquemática do sistema de medição sensorial utilizado para avaliar a sensibilidade química (Elaborada pela autora).

As condições experimentais sob as quais o experimento foi realizado determinam um fator de grande importância para o estudo. Uma mudança na temperatura, ou umidade, causaria uma variação na resistência elétrica. Para minimizar a influência destes fatores externos, utilizou-se uma câmara plástica (Figura 40), selada, para comportar as amostras durante os ensaios e evitar a dispersão da amônia no ambiente de trabalho. Uma sonda modelo J.Prolab foi utilizada para monitorar a temperatura e a umidade no laboratório.

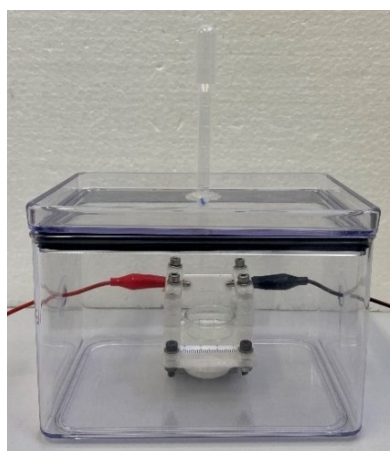


Figura 40: Câmara utilizada para o teste do dispositivo sensorial (Elaborada pela autora).

Para estudar as características dos dispositivos, cada sensor foi ensaiado separadamente. Inicialmente o sensor foi montado no suporte de amostra e aguardou-se o período necessário para a estabilização da corrente elétrica em temperatura, umidade e tensão constantes. Na sequência, a amônia líquida foi inserida na câmara de ensaio com o auxílio de uma pipeta plástica. A amônia, por sua vez, começa a formar gases, à medida que evapora, acionando o sensor. A resposta do sensor, ao gás, foi registrada em um gráfico de corrente elétrica como função do tempo. Os valores foram utilizados para a construção das curvas de resistência elétrica como função do tempo.

A sensibilidade (S) dos dispositivos foi avaliada de acordo com o método proposto por S. Devikala *et al.* (2019), sendo determinada a partir da seguinte equação:

$$S = \frac{R_M}{R_0} \quad \text{Eq. 20}$$

Onde  $R_0$  é o valor da resistência inicial do dispositivo, sem contato com o gás, e  $R_M$  é o valor da resistência máxima alcançada pelo sensor quando o mesmo entra em contato com o gás em estudo. Após serem obtidos os valores de sensibilidade foi calculada a sensibilidade relativa ( $S_R$ ), dada pela seguinte equação:

$$S_R = \frac{S_{m\acute{a}x}}{S_{m\acute{i}n}} \quad \text{Eq. 21}$$

Sendo  $S_{m\acute{a}x}$  o maior valor de sensibilidade entre os dois ciclos e  $S_{m\acute{i}n}$  o menor valor.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

#### 4.1.1 Estudo da extração do PVA

O estudo da extração do PVA em cubos impressos, 100% preenchidos, constituiu a etapa inicial da pesquisa. A Figura 41 apresenta a variação média de massa dos três cubos ao longo do tempo de secagem, após terem sido retirados da água onde permaneceram por 72 horas para a extração do PVA, de acordo com as três metodologias analisadas.

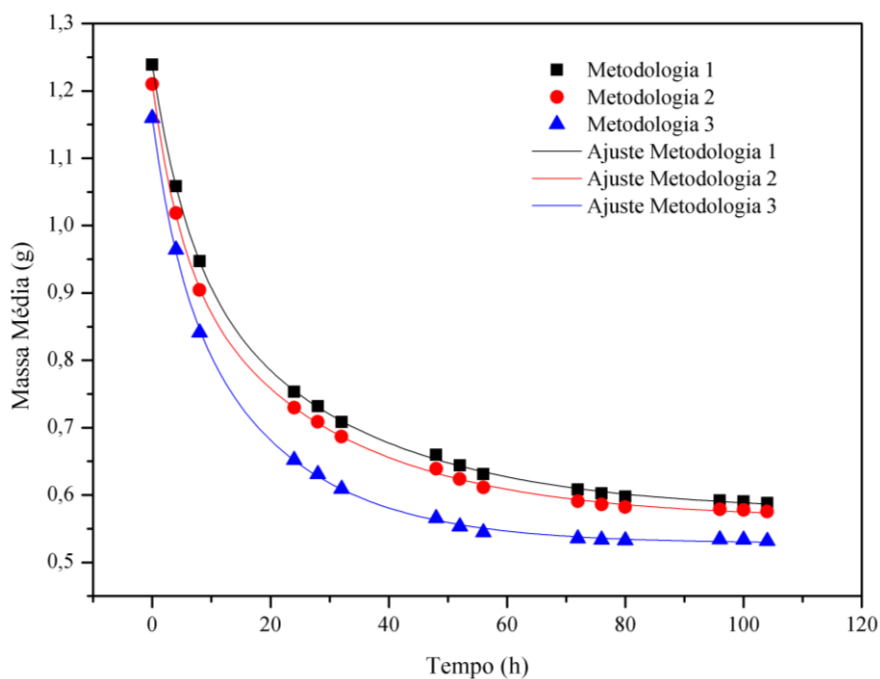


Figura 41: Variação média da massa dos cubos em função do tempo para cada metodologia empregada no processo de extração do PVA (Elaborada pela autora).

Os resultados apresentados na Figura 41 foram ajustados matematicamente utilizando um modelo de duplo decaimento exponencial (Eq. 22).

$$y = A_1 * e^{(-x/t_1)} + A_2 * e^{(-x/t_2)} + y_0 \quad \text{Eq. 22}$$

Os parâmetros da equação 22, que apresentaram o melhor ajuste para cada metodologia, encontram-se registrados na Tabela 9, juntamente com o coeficiente de determinação correspondente.

Tabela 9: Valores dos parâmetros que melhor se ajustam para cada metodologia dada a equação 22.

Parâmetros	Metodologia 1	Metodologia 2	Metodologia 3
$y_0$	0,5751	0,56483	0,52814
$A_1$	0,27107	0,25208	0,19922
$t_1$	6,04132	4,86955	4,50434
$A_2$	0,39298	0,39389	0,4331
$t_2$	29,61663	27,27018	18,9794
$R^2$	<b>0,99975</b>	<b>0,99966</b>	<b>0,99962</b>

A expressão matemática, que caracteriza o modelo, descreve fisicamente um processo de relaxação em duas escalas de tempo características, denotadas como  $t_1$  e  $t_2$ . As amplitudes  $A_1$  e  $A_2$  representam a perda de massa devido ao processo de evaporação da água e a quantidade  $A_i/(A_1+A_2)$ , com  $i=1,2$ , representa a importância relativa de cada mecanismo nesse processo de evaporação. A análise dos resultados do ajuste revela que a metodologia 3 apresenta tempos característicos menores quando comparada às metodologias 1 e 2. A metodologia 3 opera em uma escala de tempo ( $t_2$ ) de aproximadamente 19 horas, enquanto as metodologias 1 e 2 operam em uma escala de aproximadamente um dia. Portanto, a metodologia 3 demonstra uma diferença significativa (cerca de 30%) em relação às suas análogas, metodologias 1 e 2. Com amplitudes  $A_1$  e  $A_2$  de valores similares, conclui-se que ambos os mecanismos desempenham um papel significativo na descrição do processo de evaporação da água na peça.

Em todos os casos, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) apresenta valores muito próximos de 1, indicando um alto grau de concordância entre os valores experimentais e o modelo proposto.

A Tabela 10 apresenta a variação média e o desvio padrão das medições de massa para cada metodologia, assim como sua redução percentual, expressa como a porcentagem de perda de massa durante o processo de secagem em relação à massa final da amostra. A metodologia 3 destacou-se como a mais adequada para a extração do PVA, uma vez que apresentou a maior redução percentual de massa (37,56 %) entre as três metodologias.

Tabela 10: Média das massas para cada metodologia empregada.

Massa	Metodologia 1	Metodologia 2	Metodologia 3
Após a impressão	0,855±0,016	0,862±0,002	0,855±0,012

Continua



Após retirada da água	1,239±0,016	1,210±0,006	1,160±0,044
Medida 1	1,058±0,023	1,018±0,015	0,965±0,033
Medida 2	0,947±0,023	0,904±0,010	0,841±0,026
Medida 3	0,753±0,009	0,730±0,008	0,652±0,015
Medida 4	0,732±0,009	0,709±0,008	0,631±0,016
Medida 5	0,709±0,008	0,687±0,008	0,609±0,015
Medida 6	0,660±0,007	0,639±0,008	0,566±0,015
Medida 7	0,653±0,007	0,632±0,008	0,560±0,014
Medida 8	0,644±0,007	0,624±0,008	0,553±0,014
Medida 9	0,631±0,007	0,611±0,008	0,545±0,013
Medida 10	0,608±0,006	0,591±0,007	0,536±0,011
Medida 11	0,603±0,006	0,586±0,006	0,534±0,010
Medida 12	0,598±0,006	0,582±0,006	0,533±0,010
Medida 13	0,592±0,006	0,579±0,005	0,534±0,090
Medida 14	0,591±0,006	0,578±0,005	0,534±0,010
<b>Varição de massa (%)</b>	<b>30,95</b>	<b>32,99</b>	<b>37,56</b>

## 4.1.2 Caracterização do filamento

### 4.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das superfícies da fratura criogênica dos filamentos, tanto antes quanto após a extração do PVA, é apresentada na Figura 42. As Figuras 42 (a) e (c) mostram as superfícies do filamento antes da extração do PVA, com ampliações de 150x e 4000x, respectivamente. Antes da extração (Figura 42-a), observa-se uma fratura frágil com alguma deformação plástica no filamento. Em maior ampliação (Figura 42-c), observa-se uma morfologia de mistura co-contínua, as quais são caracterizadas por apresentar grandes domínios interconectados de formato irregular (STARÝ, 2024). Neste caso, a fase lisa (contorno destacado em amarelo) corresponde ao PVA, enquanto a fase mais rugosa representa o TPE.

Após a extração do PVA, a morfologia observada a 150x (Figura 42-b) exibe características dúcteis, indicando uma extração bem-sucedida do PVA. Em maior ampliação (Figura 42-d), observa-se uma morfologia mais fibrosa em comparação com a amostra antes da extração. A fase fibrosa corresponde ao TPE, e os vazios (fase mais escura) indicam a ausência do PVA, que foi extraído da mistura polimérica. A presença dessas cavidades confirma, mais uma vez, a eficácia do método de extração do PVA (VEENSTRA *et al.*, 2000; ZHANG *et al.*, 2018).

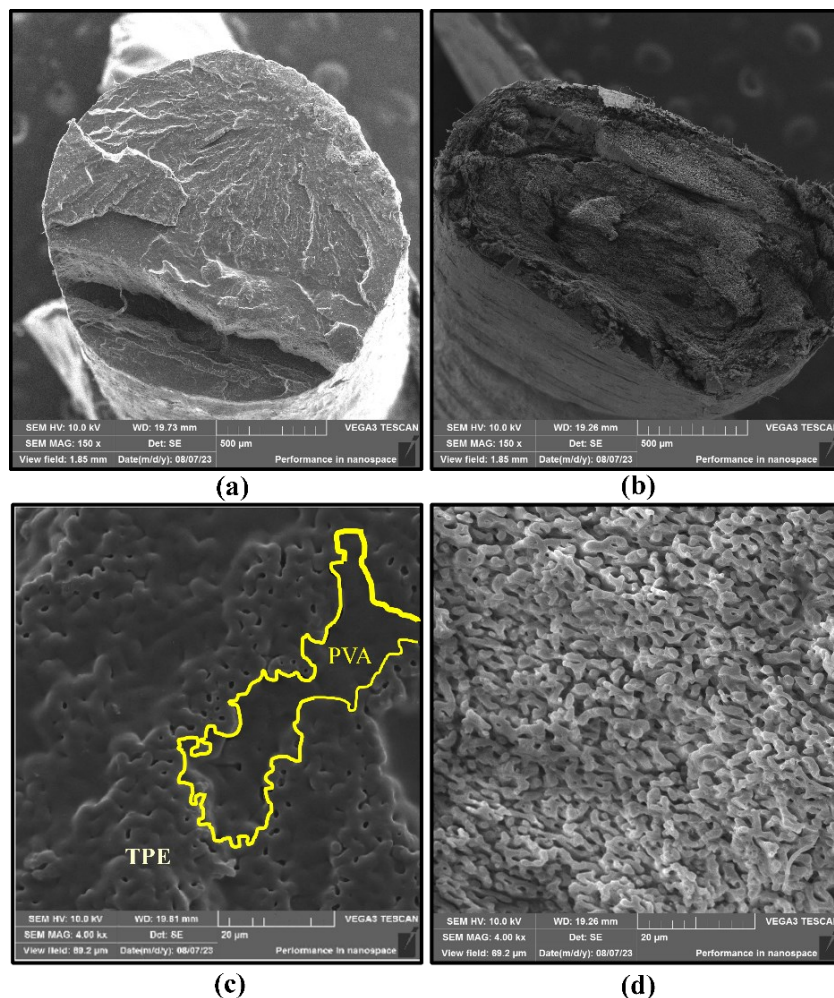


Figura 42: Imagens de SEM dos filamentos antes (a e c) e após a extração do PVA (b e d) (Elaborada pela autora).

#### 4.1.2.3 Análise termogravimétrica

As curvas da análise termogravimétrica (TGA) do filamento, antes e após a extração do PVA, são apresentadas nas Figuras 43 e 44, respectivamente. A Figura 43 exibe a curva termogravimétrica para o filamento sem extração de PVA, onde se observam três estágios de perda de massa. O primeiro estágio de perda de massa (~3%) inicia-se a 50 °C e é atribuído à evaporação da água residual, enquanto o segundo estágio (~20%) começa a partir de 219 °C e está relacionado à decomposição do PVA (TSIOPTSIAS *et al.*, 2023). O terceiro estágio (~70%), com início da degradação a 350 °C, está associado à decomposição e carbonização do TPE (GOMAA *et al.*, 2018). Esses resultados indicam que a proporção de PVA/TPE é aproximadamente de 20/70% em massa.

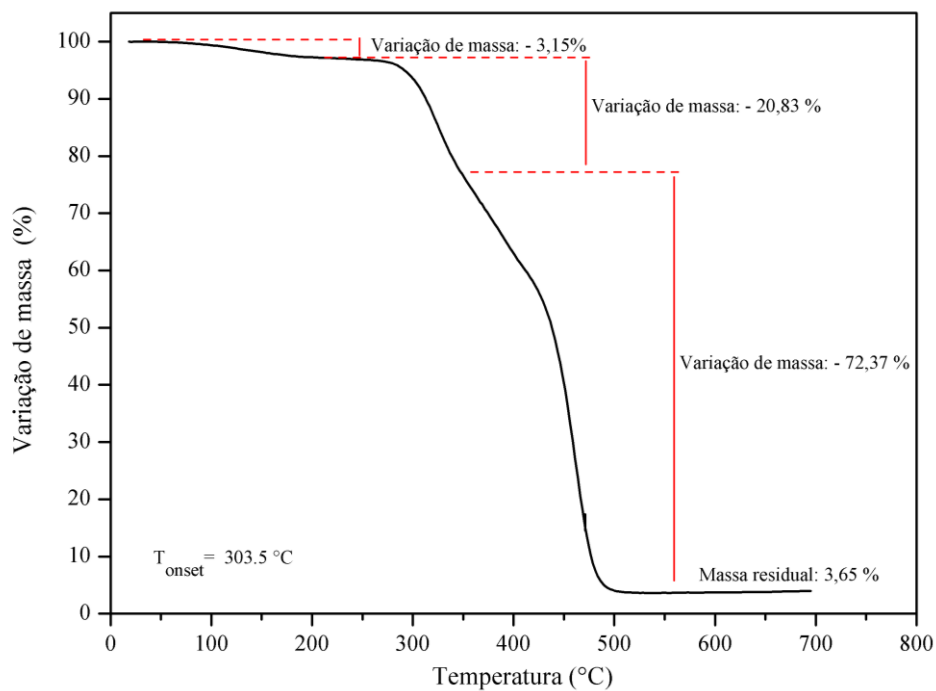


Figura 43: Curva de TGA para o filamento antes da extração (Elaborada pela autora).

A Figura 44 apresenta a curva termogravimétrica para o filamento após a extração do PVA. Nota-se que a decomposição do polímero ocorre em um único estágio, com o início da degradação ocorrendo aproximadamente a 429 °C, relacionado à decomposição do TPE (RAHIM *et al.*, 2015). A temperatura de início de degradação do filamento após a extração é superior àquela observada para o filamento antes da extração (Figura 43), indicando que o PVA acelera a degradação do TPE. Resultados semelhantes foram encontrados por Restrepo *et al.* (2018) e Datta *et al.* (2012), os quais demonstraram que a inclusão do PVA acelera a degradação do PLA devido ao aumento da hidrofiliabilidade do filme (DATTA *et al.*, 2012; RESTREPO *et al.*, 2018). Esses resultados são consistentes com as imagens de MEV (Figura 41), onde a extração bem-sucedida do PVA foi observada.

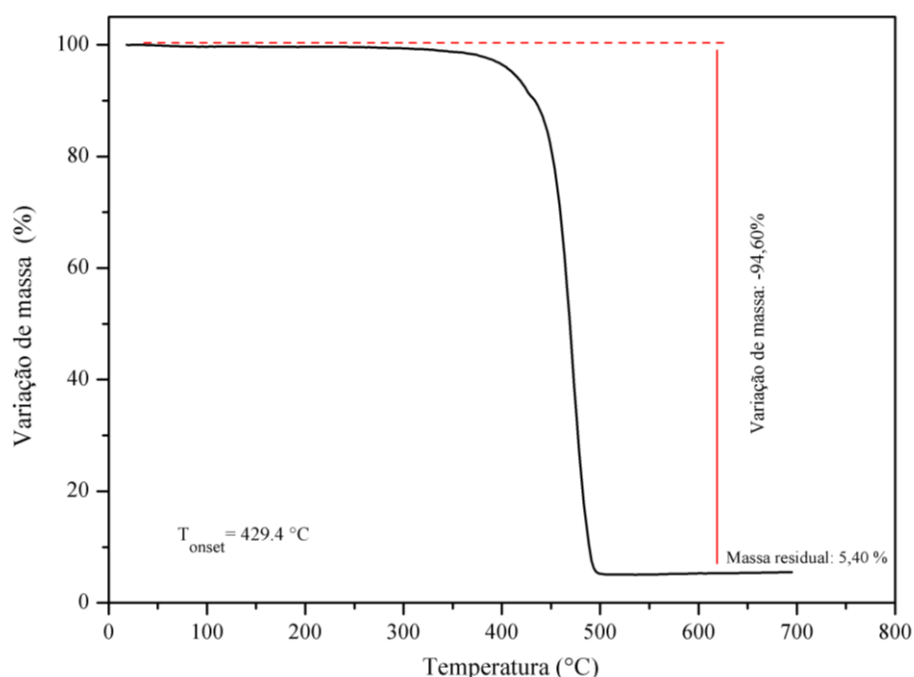


Figura 44: Curva de TGA para o filamento após a extração do PVA (Elaborada pela autora).

#### 4.1.2.4 Análise de FTIR

Conforme as informações fornecidas pelo fabricante, *Lay Filaments*, o Gel-Lay™ é um filamento composto por uma mistura de PVA com TPE. Com o intuito de identificar a estrutura química dos grupos funcionais e o tipo de TPE presente, foram conduzidas análises por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no filamento antes e após a extração do PVA. Os resultados mostraram que o TPE presente no filamento é à base de amida - TPA. Os espectros obtidos para o Gel-Lay™ foram comparados com os espectros de PVA e Poliamida 12, uma vez que o espectro de Poliamida 12 foi o mais similar ao espectro de Gel-Lay™ antes e após a extração do PVA encontrado na literatura (SIMHA MARTYNKOVÁ *et al.*, 2021).

A Figura 45 apresenta os espectros do PVA, Gel-Lay™ como recebido, Gel-Lay™ após a extração do PVA (w-Gel-Lay) e da PA12. Os espectros foram divididos em três regiões e as principais bandas de absorção correspondentes a cada região estão listadas na Tabela 11.

Tabela 11: principais bandas de absorção para cada região.

Região	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições	Polímero
I	3690-3000	-OH	PVA, Gel-Lay
	3290	-NH	w-Gel-Lay, PA12
Continua			

II	2980-2800	-CH	PVA, Gel-Lay, w-Gel-Lay, PA12
III	1720-1630	C=O	PVA, Gel-Lay, w-Gel-Lay, PA12
	1547	-NH	Gel-Lay, w-Gel-Lay, PA12

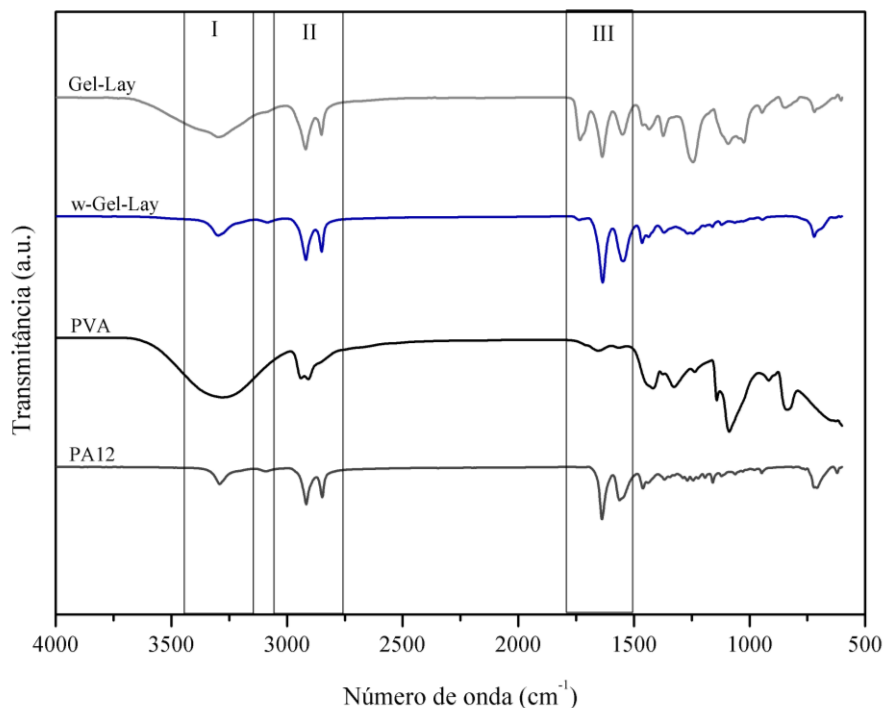


Figura 45: Espectros de FTIR-ATR do PVA, Gel-Lay, w-Gel-Lay e a PA-12 (Elaborada pela autora).

Na região I, observa-se que o PVA exibe uma banda de absorção ampla entre  $3690\text{ cm}^{-1}$  e os  $3000\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações de hidrogênio -OH intermoleculares e intramoleculares (JIPA *et al.*, 2012; KHARAZMI *et al.*, 2015). A PA12, por sua vez, apresenta uma banda em forma de V centralizada em torno de  $3290\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de estiramento do -NH do grupo amida (MARTYNKOVÁ *et al.*, 2021). Comparando com o espectro do Gel-Lay™ antes da extração do PVA, nota-se uma banda na mesma região com um pequeno ombro, indicando a sobreposição das bandas de absorção do -OH do PVA e -NH da PA. Após a extração do PVA (w-Gel-Lay), a banda presente na região I assemelha-se à banda presente na PA12, correspondente à vibração de estiramento do -NH.

As bandas de absorção entre  $2980$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$ , presentes na região II, podem ser atribuídas ao grupo de estiramento -CH, para os quatro espectros, embora no PVA esse pico apresenta menor intensidade (GENTILE *et al.*, 2018; MARTYNKOVÁ *et al.*, 2021).

Na região III observam-se bandas de absorção em torno  $1630\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à vibração de estiramento do grupo carbonila (C=O) para os quatro espectros. No caso do PVA, essa banda é também de baixa intensidade (KHARAZMI *et al.*, 2015; SIMHA MARTYNKOVÁ *et al.*, 2021). Ao comparar os espectros do filamento, antes e após a extração, com os espectros da PA12 e do PVA para a região mencionada, nota-se que o filamento, devido à presença do TPE, apresenta duas bandas referentes ao grupo carbonila da amida, e não apenas uma como observado na PA12. A primeira banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$  refere-se à carbonila livre (C=O), e outra banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à carbonila ligada ao hidrogênio do grupo amida (C=O-HN-) (YE *et al.*, 2021). No entanto, após a extração, a intensidade da banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$  diminui consideravelmente. Este resultado sugere um aumento das ligações de hidrogênio com os segmentos rígidos do TPE (no caso a amida). Além das bandas de absorção atribuídas ao grupo C=O, também se observa uma banda de absorção centrada em  $1547\text{ cm}^{-1}$  para os espectros do Gel-Lay™, w-Gel-Lay e da PA12, atribuída à deformação -NH do grupo amida (CLARIZIA *et al.*, 2019; GOMAA *et al.*, 2018; KHARAZMI *et al.*, 2015; SIMHA MARTYNKOVÁ *et al.*, 2021). Comparando os espectros da PA12 e do filamento após a extração do PVA, observa-se uma semelhança notável, indicando a extração bem-sucedida do PVA, conforme confirmado pelas análises de MEV e TGA (Figuras 42 e 44 respectivamente). Além disso, pode-se confirmar que o TPE é à base de PA.

#### 4.1.2.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A variação do módulo de armazenamento em função da temperatura, a uma frequência de 5 Hz, para o filamento antes (Gel-Lay™) e depois da extração do PVA (w-Gel-Lay) é apresentada na Figura 46.

Ao comparar o filamento nas duas condições, nota-se que o Gel-Lay™, isto é, com PVA, apresenta um módulo de armazenamento superior em toda a região vítrea. Após a transição vítrea, onde há um rápido declínio no módulo de armazenamento com a temperatura, os módulos se igualam. A diminuição do módulo de armazenamento para o w-Gel-Lay na região vítrea está diretamente ligada à extração do PVA. O PVA, sendo um polímero mais rígido em comparação com o TPE, confere maior rigidez ao filamento.

Essa maior rigidez é desejável para o processo de Impressão 3D por FFF, já que assim o filamento pode atuar como um êmbolo na entrada do cabeçote extrusor, empurrando, de forma

eficiente, o material processado, no estado semilíquido (pastoso), na zona térmica. O resultado de um efeito êmbolo consistente são varreduras e filamentos contínuos depositados, com boa adesão entre e dentro das camadas. A combinação destes fatores gera peças impressas com boa integridade estrutural, seja em termos de melhor conformidade dimensional e geométrica, ou de propriedades mecânicas (KUMAR *et al.*, 2018).

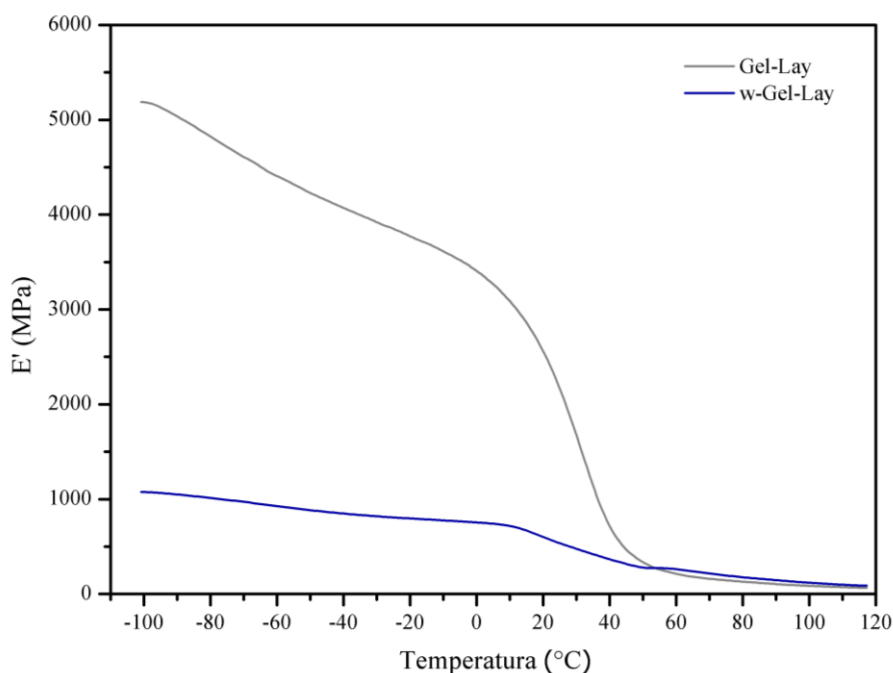


Figura 46: Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para o filamento antes e após a extração do PVA a uma frequência de 5 Hz (Elaborada pela autora).

A curva do fator de perda ( $\tan \delta$ ) para ambos os filamentos (Gel-Lay<sup>TM</sup> como recebido e w-Gel-Lay) em função da temperatura é apresentada na Figura 47. A curva de  $\tan \delta$  revela a presença de dois picos de relaxação nos filamentos antes e após a extração, resultando em duas temperaturas de transição vítrea ( $T_{g1}$  e  $T_{g2}$ ). Essa observação sugere a presença de separação de fases, confirmada pelas análises de MEV (Figura 42).

Antes da extração (Gel-Lay<sup>TM</sup>), o filamento apresenta um pico ( $T_{g1}$ ) de baixa intensidade em  $-72.85^\circ\text{C}$ , atribuído à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos segmentos flexíveis do TPE, e um segundo pico ( $T_{g2}$ ) em  $40.56^\circ\text{C}$ , atribuído às temperaturas de transição vítrea do PVA e/ou segmentos rígidos do TPE (poliamida). Ambas as transições ocorrem a temperaturas próximas, resultando na sobreposição dos picos (COBIAN *et al.*, 2022; EL-DEEB *et al.*, 2022).

Após a extração do PVA, observa-se um aumento de  $20^\circ\text{C}$  em ambas as temperaturas de transição vítrea, associadas aos segmentos flexíveis e rígidos do TPE, para aproximadamente

-54.10 °C ( $T_{g1}$ ) e 62.39 °C ( $T_{g2}$ ). Esse aumento nas  $T_{gs}$  após a extração do PVA indica uma redução na mobilidade das cadeias moleculares. Considerando a alta intensidade de grupos hidroxila (OH) e, muitas vezes, água ligada ao PVA (KRUMOVA *et al.*, 2000), conforme observado nas análises de TGA (Figura 43), sugere-se que o PVA atua como lubrificante, reduzindo as forças de interação e, conseqüentemente, aumentando a mobilidade entre as cadeias moleculares (COBIAN *et al.*, 2022; EL-DEEB *et al.*, 2022).

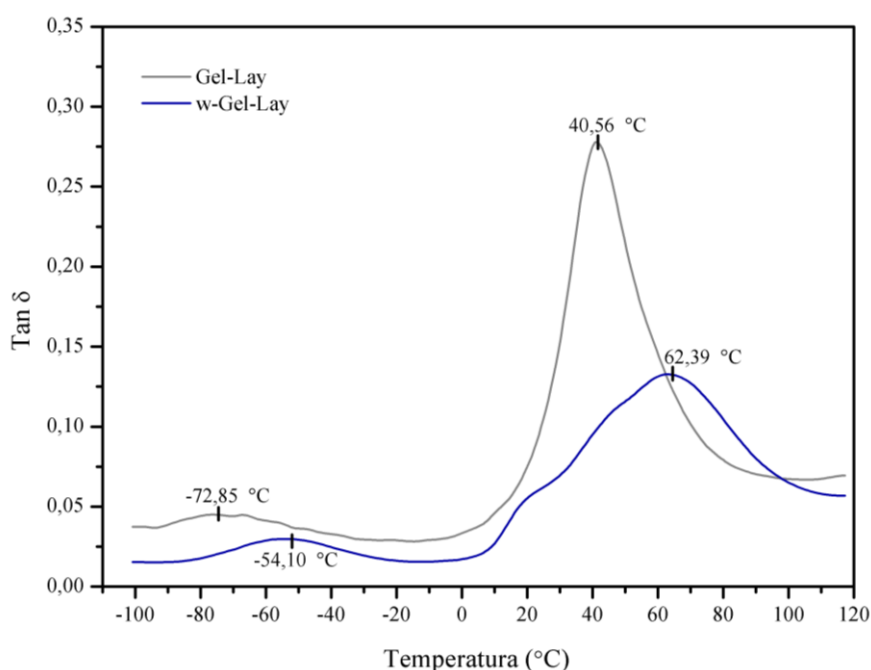


Figura 47: Tangente de perda ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para o filamento antes e após a extração do PVA a uma frequência de 5 Hz (Elaborada pela autora).

Uma explicação adicional plausível é o aumento do número total de ligações de hidrogênio no filamento após a extração do PVA, conforme evidenciado pela análise de FTIR (Figura 45). O filamento antes da extração exibe uma banda em  $1720 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao grupo carbonila não ligado, e após a extração, a intensidade dessa banda diminui consideravelmente, indicando maior número de ligações de hidrogênio. Além disso, observa-se uma diminuição na intensidade no pico de  $T_g$  relacionado aos segmentos rígidos, sugerindo também um aumento no número total de ligações de hidrogênio após a extração. Com o aumento das ligações de hidrogênio, a rigidez da cadeia polimérica é aumentada, resultando em um aumento no valor da  $T_g$  (CORTES *et al.*, 2023). Esses resultados são consistentes com as conclusões obtidas nas análises de FTIR, reforçando a compreensão das alterações nas propriedades do material decorrentes do processo de extração do PVA.



Uma baixa temperatura de transição vítrea, para o filamento a ser processado por FFF, é uma característica desejável para alguns fenômenos envolvidos durante a Impressão 3D. Em FFF, a ligação entre as camadas é acionada pela energia térmica do material extrudado. Para que ocorra a união entre as camadas já depositadas e aquelas que estão sendo fabricadas é necessário que a temperatura entre elas esteja acima da  $T_g$  do material. Quanto mais tempo as camadas permanecerem acima dessa temperatura, maior será o crescimento de pescoço dos filamentos entre e dentro da camada e, por consequência, maior será a resistência mecânica das peças fabricadas (PAPON *et al.*, 2020).

Como as impressoras 3D de baixo custo costumam ter câmaras de processamento abertas, uma  $T_g$  baixa permite que apenas a energia térmica do bico, material processado e base aquecida sejam suficientes para iniciar a ligação entre estruturas depositadas. No caso do filamento estudado, a  $T_g$  encontra-se em torno de 40.56 °C. Esse valor auxilia na ligação entre as camadas, contudo, dependendo do ambiente de operação da máquina, pode ser prejudicial ao processo. O Gel-Lay™ é extrudado a uma temperatura de 235°C, valor elevado para os padrões destas máquinas de baixo custo. Se o sistema de aquecimento não estiver bem isolado, o calor pode ser conduzido para a zona de entrada de material no cabeçote extrusor, gerando um amolecimento precoce do material. Esse amolecimento afeta o efeito de êmbolo, podendo ocasionar flambagem do material (Figura 48) e inconsistências de fluxo de extrusão/deposição. Além disso, o amolecimento precoce pode ser causado pela própria temperatura ambiente, já que a  $T_g$  se encontra em torno dos 40 °C (KUMAR *et al.*, 2018).

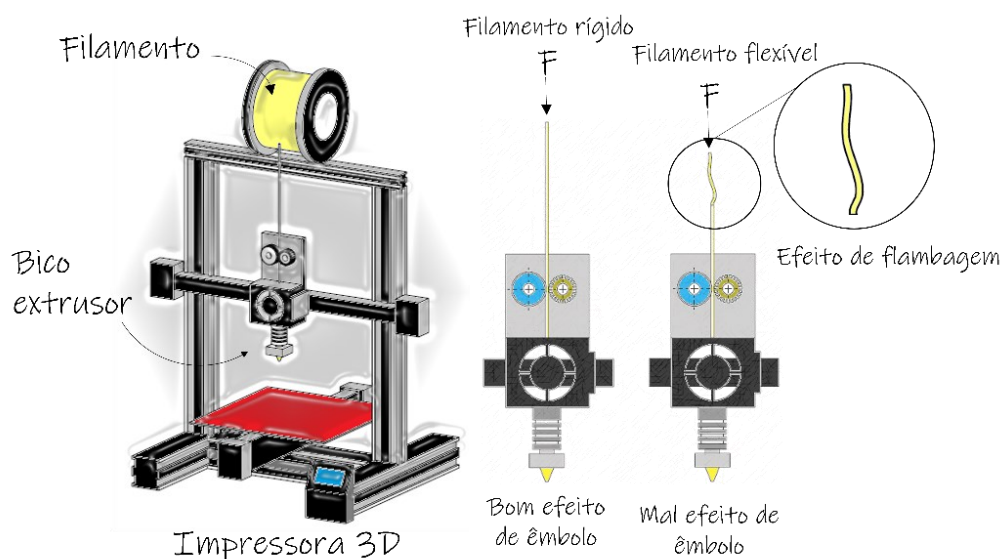


Figura 48: Processo de impressão e efeito de flambagem (Elaborada pela autora).

#### 4.1.2.6 Análise DSC

Os termogramas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o Gel-Lay™ e w-Gel-Lay, para as corridas de resfriamento e segundo aquecimento, são apresentados nas Figuras 49 e 50, respectivamente.

Antes da extração do PVA (Gel-Lay™), como mostrado na Figura 49, o material revela a presença de dois picos exotérmicos, associados à cristalização a 122,7 °C e 146,2 °C. Na literatura, a presença de dois picos de cristalização em poliamidas está relacionada à existência de cristais e/ou domínios cristalizáveis com tamanhos diferentes. Considerando que se trata de um TPE à base de amida, o pico de cristalização em temperaturas mais baixas poderia corresponder à cristalização do segmento flexível. No entanto, é esperado em temperaturas mais baixas do que as apresentadas, pelo que os picos de cristalização estão associados ao segmento de poliamida (SHETH *et al.*, 2002). Após a extração do PVA, observa-se um único pico de cristalização (145,3 °C) com maior amplitude, e um aumento na entalpia de cristalização, indicando que a presença de PVA afeta a cristalização do TPE. Além disso, a temperatura de cristalização é pouco afetada após a extração do PVA, indicando imiscibilidade entre TPE e PVA (CHOI *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2014), conforme observado no MEV (Figura 42) e DMA (47).

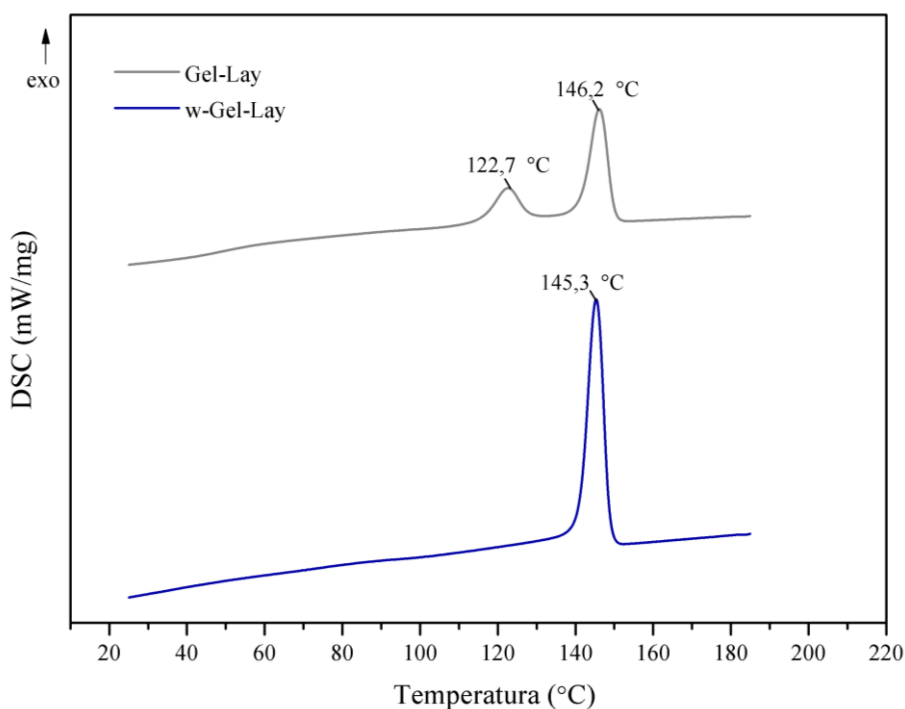


Figura 49: Termogramas de DSC para Gel-Lay™ e w-Gel-Lay durante o resfriamento (Elaborada pela autora).

A Figura 50 apresenta as curvas DSC correspondentes à segunda corrida de aquecimento antes e depois da extração do PVA. Para ambas as curvas (Gel-Lay™ e w-Gel-Lay), a temperatura de transição vítrea a 40 °C e 62 °C não é observada, como evidenciado na análise DMA. Isto pode estar relacionado à limitação da técnica e/ou ao baixo percentual da fase amorfa presente no segmento rígido de poliamida. O amplo pico endotérmico a 179,2 °C observado antes da extração do PVA corresponde à fusão cristalina do segmento rígido de poliamida do TPE. As temperaturas de fusão encontradas são consistentes com os valores relatados na literatura para PA 12 (CHÁVEZ-MEDELLÍN *et al.*, 2010; GOMES *et al.*, 2023; HA *et al.*, 2010; KONYUKHOVA *et al.*, 2002; MA *et al.*, 2020), confirmando que a poliamida presente no TPE é baseada em PA12.

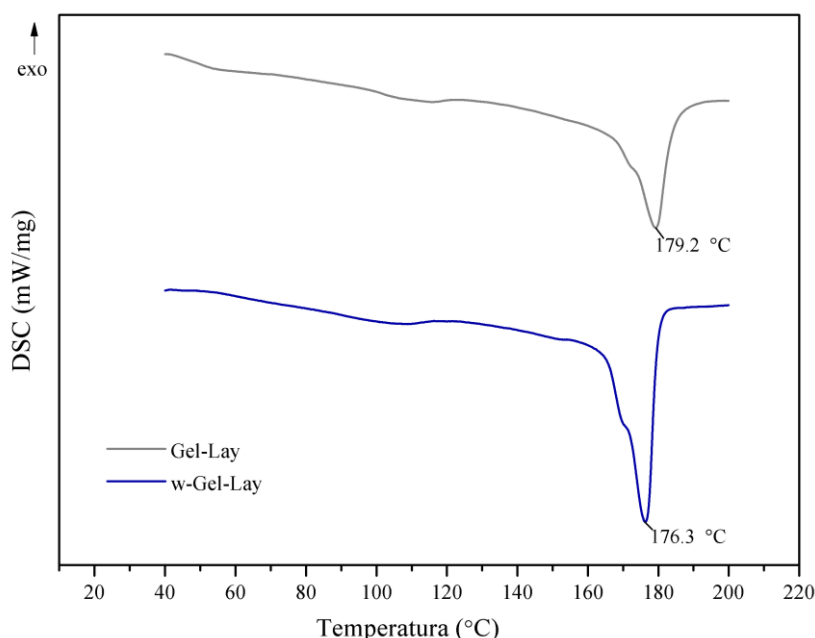


Figura 50: Termogramas de DSC para Gel-Lay™ e w-Gel-Lay durante o segundo aquecimento (Elaborada pela autora).

A formação de um ombro no pico de fusão é observada para o filamento antes e após a extração. Na literatura, a presença de ombros nos eventos de fusão da PA 12 pode ser atribuída a fases cristalinas mistas, a variações nas dimensões lamelares e distribuição dos cristais de PA ou recristalização (CHÁVEZ-MEDELLÍN *et al.*, 2010; MA *et al.*, 2020). No contexto de TPEs à base de amida, é esperada a presença de múltiplos picos endotérmicos, ocorrendo em temperaturas mais elevadas devido aos segmentos rígidos, e em temperaturas menores devido aos segmentos flexíveis (BARZEGARI *et al.*, 2017; KONYUKHOVA *et al.*, 2002; PRÉFOL *et*

*al.*, 2021). Essa temperatura de fusão é comparável à de materiais com boa capacidade de impressão em FFF, tais como o Poli (ácido láctico). O valor, portanto, é adaptável às atuais tecnologias térmicas aplicadas nas máquinas FFF de baixo custo. As propriedades térmicas ( $T_c$ ,  $T_m$ ,  $\Delta H_c$  e  $\Delta H_m$ ) obtidas a partir do DSC estão resumidas na Tabela 12.

Tabela 12: Termogramas para Gel-Lay™ e w-Gel-Lay.

Filamento	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
Gel-Lay	122,7; 146,2	179,2	7,23; 18,64	27,14
w-Gel-Lay	145,3	176,3	38,61	35,75

Após a extração do PVA, observa-se uma diminuição na temperatura de fusão (-3 °C), indicando uma leve interferência do PVA na fase cristalina do TPE. No entanto, a entalpia de fusão associada, aumentou com a extração do PVA, o mesmo efeito foi observado para a entalpia de cristalização (Tabela 12). Uma menor entalpia de fusão com a presença do PVA sugere que o PVA está proporcionando a separação de fases (CHENG *et. al.*, 2011). Essa separação ocorre devido à imiscibilidade termodinâmica entre as fases rígidas e flexíveis e/ou ligações de hidrogênio. O aumento na entalpia de fusão após a extração do PVA pode indicar restrição da mobilidade da cadeia polimérica (WANG, Y. *et al.*, 2021). Esses resultados corroboram com os observados no DMA (Figura 47) e FTIR (Figura 45), que indicaram a formação de ligações de hidrogênio na PA após a extração do PVA.

Os resultados de DSC são cruciais para a seleção da temperatura de impressão, já que esta deve ser superior à  $T_m$  do material, quando este for semicristalino.

#### 4.1.2.7 Conclusões da primeira etapa

A primeira etapa do estudo investigou o filamento Gel-Lay™, uma combinação de Álcool Polivinílico (PVA) e elastômero termoplástico (TPE). Foram analisadas suas propriedades químicas, térmicas e dinâmico-mecânicas, além de sua microestrutura. Adicionalmente, foram exploradas técnicas de extração do PVA, visando adicionar porosidade ao material.

A extração do PVA revelou-se essencial para o pós-processamento das peças impressas. Entre os três métodos avaliados, o método baseado em ultrassom resultou na maior redução de massa da peça pós-tratada, em comparação com o modelo impresso original.

A morfologia da superfície de fratura, analisada antes e após a extração do PVA, confirmou o sucesso do processo de extração. As novas estruturas exibiram uma fase fibrosa correspondente ao TPE e vazios que indicam a ausência de PVA após a extração. A análise termogravimétrica destacou um aumento na temperatura de início da degradação do filamento após a extração do PVA, sugerindo que o PVA acelera a degradação do TPE. A técnica de FTIR revelou detalhes sobre a estrutura química do filamento, indicando a presença de TPE à base de amida.

A Análise Dinâmico-Mecânica mostrou que o PVA confere maior rigidez ao filamento, pois o módulo de armazenamento antes da extração é maior do que após a extração. Além disso, o aumento nas temperaturas de transição vítrea indica que o PVA atuava como lubrificante, e sua remoção resultou em uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas. A análise de DSC demonstrou que o PVA afeta a cristalização do TPE e que há imiscibilidade entre o TPE e o PVA, visto que a entalpia de cristalização aumenta após a extração. Durante o aquecimento e após a extração, observa-se uma leve redução na temperatura de fusão, indicando que o PVA interfere na fase cristalina. Além disso, a entalpia de fusão aumentou, sugerindo restrição da mobilidade das cadeias poliméricas, corroborando a formação de ligações de hidrogênio na PA após a extração do PVA.

## 4.2 ETAPA 2: CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS IMPRESSAS

### 4.2.1 Extração do PVA

As peças analisadas nesta seção (CPs de DMA, reologia, blindagem e micro-TC) foram submetidas a um banho de ultrassom por 72 horas para a extração do PVA, com troca de água a cada 24 horas. A massa de todas as amostras foi medida após a impressão e, novamente, 14 dias após a remoção do ultrassom. Esse intervalo de tempo foi selecionado com base no estudo de extração descrito na seção 4.1 dos resultados, permitindo um período mais amplo devido ao maior volume físico das peças impressas.

A Figura 51 ilustra a média da perda percentual de massa dos corpos de prova para cada tipo de ensaio conduzido, utilizando três corpos de prova (CPs) por ensaio, exceto no caso da Micro-TC, onde foram utilizados dois CPs. Nos CPs densos e de maior espessura (DMA, Blindagem com amostra densa e Micro-TC) a perda de massa não ultrapassa 40%, enquanto para os corpos de prova de menor espessura ou com padrão de preenchimento diferenciado (reologia

e blindagem Honeycomb), a perda de massa situa-se em torno de 47%. É esperado que em peças de menor espessura e densidade de preenchimento a extração de PVA seja mais significativa. Esse comportamento está relacionado com sua maior proporção de área de superfície em relação ao volume, bem como com a facilidade de difusão do solvente (água) para o interior da estrutura impressa. Esse cenário facilita a exposição do PVA à água durante o processo de extração. Além disso, peças com menor volume, apresentam naturalmente menor massa de PVA. A Tabela 13 apresenta os valores de perda média de massa, juntamente com seus respectivos desvios padrão, para cada modelo de amostra por tipo de ensaio.

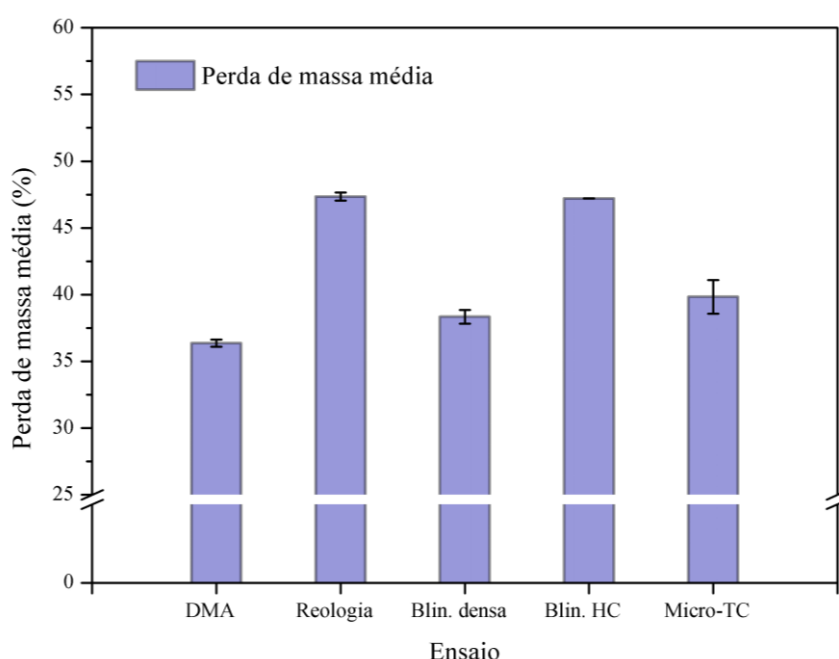


Figura 51: Perda média de massa percentual dos corpos de prova para cada ensaio conduzido (Elaborada pela autora).

Tabela 13: Valores de perda média de massa, juntamente com seus respectivos desvios padrão, para cada tipo de ensaio.

Ensaio	Perda de massa média (%)	Desvio Padrão
DMA	36,36	0,263
Reologia	47,36	0,301
Blindagem (densas)	38,34	0,518
Blindagem (HC)	47,22	0,002
Micro-TC	39,83	1,260

A Figura 52 exibe a média da perda percentual de massa dos modelos sensoriais das oito condições de Taguchi analisadas (Tabela 6). Observa-se que o percentual de perda de massa foi em torno de 47%, exceto nas condições C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>, onde a perda de massa foi de aproximadamente

41% e 43%, respectivamente. Estas duas condições apresentam maior espessura e maior percentual de preenchimento, resultando em uma maior densidade da peça. Devido à alta densidade, a difusão da água no interior da estrutura é dificultada, resultando em uma menor exposição do PVA à água, em razão da relação reduzida entre a área superficial e o volume. Esses fatores, conforme mencionado anteriormente, dificultam o processo de extração do PVA na peça.

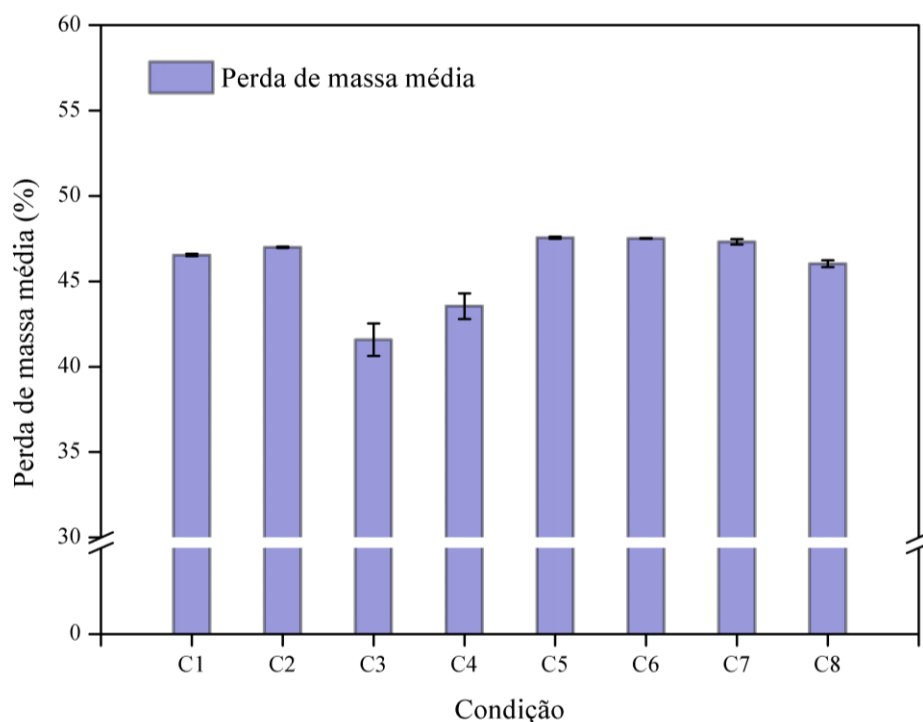


Figura 52: Média da perda percentual de massa dos protótipos sensoriais sob as oito condições analisadas para a fabricação dos protótipos sensoriais (Elaborada pela autora).

A Tabela 14 apresenta os valores médios de perda de massa, juntamente com seus respectivos desvios padrão, para cada condição estudada.

Tabela 14: Valores de perda média de massa, juntamente com seus respectivos desvios padrão, para cada condição estudada

<b>Condição</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
C <sub>1</sub>	46,54	0,07
C <sub>2</sub>	46,99	0,03
C <sub>3</sub>	41,58	0,95
C <sub>4</sub>	43,54	0,75
C <sub>5</sub>	47,55	0,05
C <sub>6</sub>	47,52	0,02
C <sub>7</sub>	47,31	0,16
C <sub>8</sub>	46,03	0,20

#### 4.2.2 Análise de Micro – TC

A análise por tomografia computadorizada foi aplicada para avaliar a porosidade dos modelos impressos com o material Gel-Lay<sup>®</sup>, com o objetivo principal de verificar se a estrutura porosa (formada após a extração do PVA) apresentava um comportamento reprodutível ou aleatório. As peças recém-impressas (AM<sub>1</sub> e AM<sub>2</sub>), sem extração de PVA, apresentaram uma porosidade total de 8,21% e 6,73%, respectivamente. Imagens da AM<sub>1</sub> são apresentadas nas Figuras 53 e 54.

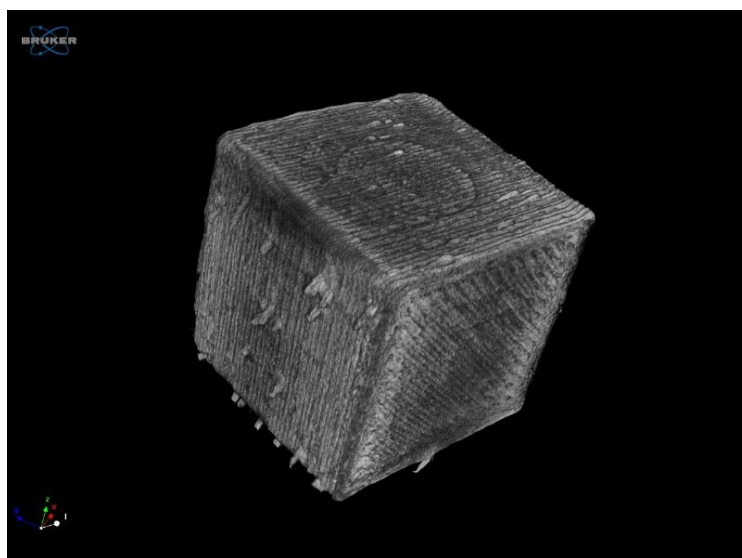


Figura 53: Representação por Micro-TC do cubo impressão (Elaborada pela autora).

A Figura 54 evidencia a presença de uma variedade de vazios na peça impressa. Esses vazios podem ser resultado de falhas durante a deposição, mas também naturais do processo de manufatura analisado, uma vez que é baseado na sobreposição, entre camadas, e união lateral de filamentos depositados com estruturas oblongas. Além disso, é possível observar a presença de lacunas. Alguns tipos de vazios observados, já que as peças caracterizadas foram confeccionadas com 100% de preenchimento, não deveriam aparecer em superfícies planas do modelo, isto é, na zona dentro das camadas — tais como os apresentados na Figura 54 (c).

Diversos estudos na literatura citam a utilização da tomografia para avaliar peças obtidas por Impressão 3D por extrusão. Os autores indicam que esses vazios podem ser causados por inconsistências do fluxo do material depositado ou por efeitos de escorregamento do filamento durante o processamento (HUANG, 2014). Dado que estamos lidando com um filamento que



contém em sua composição um polímero flexível (TPE), efeitos de escorregamento do filamento no próprio processo de extrusão são comuns, promovendo variações na alimentação do filamento no cabeçote de impressão. Isso resulta em alterações de fluxo, que geram vazios entre filamentos vizinhos dentro das camadas, reduzindo a união entre eles (SANTANA *et al.*, 2019). Por outro lado, o padrão de vazios pode ser também característico de falhas de fluxo de material, já que os filamentos apresentam variações dimensionais e geométricas ao longo do seu comprimento principal – Figura 54 (a) e (b). Além disso, o PVA costuma absorver umidade, o que gera instabilidades de fluxo quando as bolhas de água estouram na ponta do bico aquecido do cabeçote extrusora da Impressora 3D.

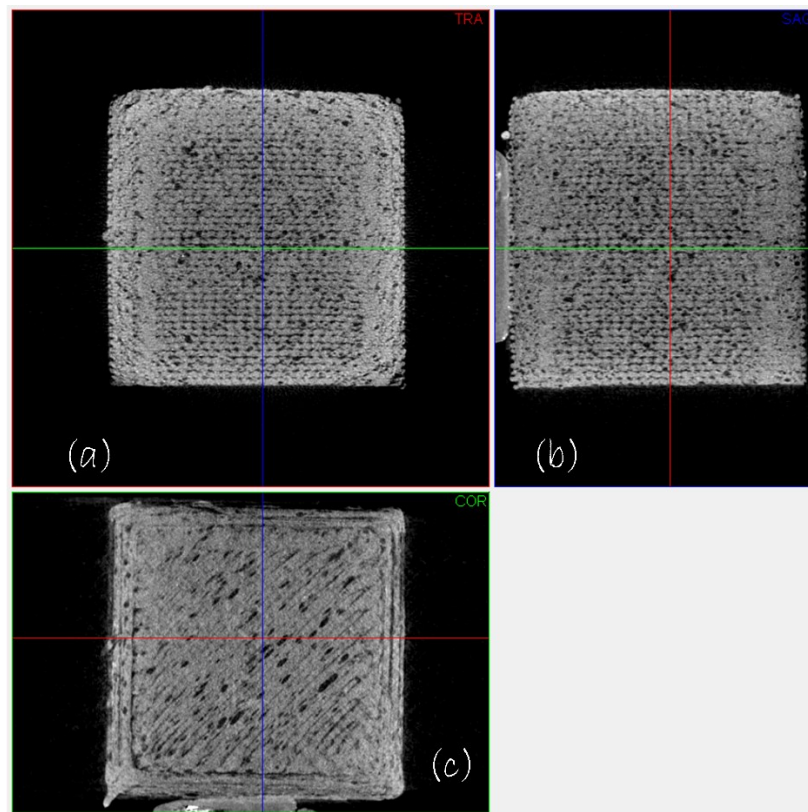


Figura 54: Imagens de tomografia do cubo impresso: Plano transversal (a); plano sagital (b) e plano coronal (c) (Elaborada pela autora).

Após a extração do PVA, observou-se nas amostras (AM<sub>3</sub> e AM<sub>4</sub>) um aumento nos valores da porosidade total, que passaram a ser de 17,23% e 14,97%, respectivamente. Imagens da AM<sub>3</sub> são apresentadas nas Figuras 55 e 56.

A Figura 56 demonstra claramente um aumento nos espaços vazios e até regiões onde ocorre separação das camadas impressas em determinados pontos — Figura 56 (b). Com isto,

fica evidente que a remoção do PVA não só aumenta a porosidade total do material, mas também compromete a integridade estrutural da peça impressa. A presença de separação entre camadas pode indicar que existia previamente uma falha na adesão, possivelmente causada por inconsistências na deposição do material ou pela retração diferenciada dos componentes do filamento durante o processo de resfriamento (PAPON *et al.*, 2020; SANTANA *et al.*, 2019).

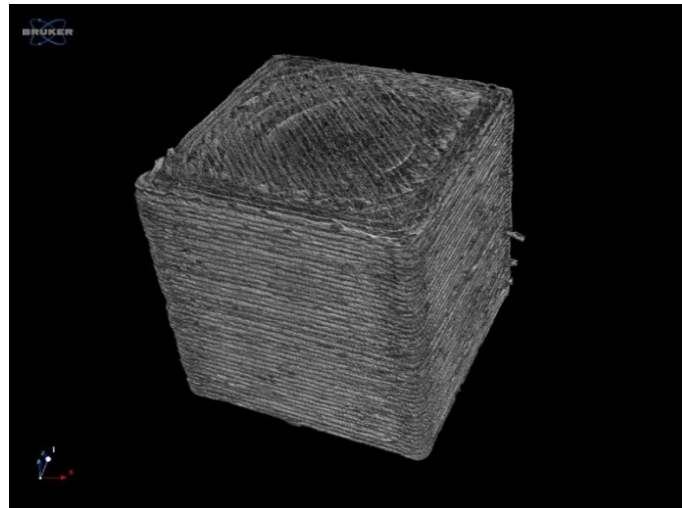


Figura 55: Representação por Micro-TC do cubo impressão após a extração de PVA (Elaborada pela autora).

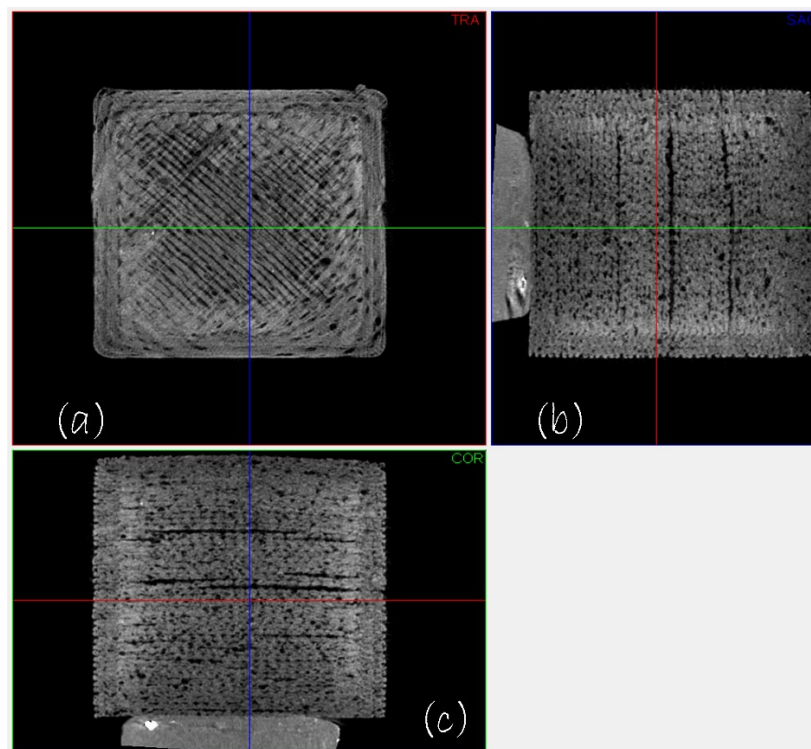


Figura 56: Imagens de tomografia do cubo impresso: Plano transversal (a); plano sagital (b) e plano coronal (c) (Elaborada pela autora).

Os dados obtidos através da tomografia para cada uma das amostras estão apresentados na Tabela 15. Após a extração do PVA, observou-se um aumento no número de poros abertos em relação aos poros fechados. Esta mudança é significativa e tem várias implicações importantes para a avaliação das propriedades do material e a eficácia do processo de Impressão 3D.

Tabela 15: Parâmetros para cada amostra analisada.

<b>Parâmetros</b>	<b>AM<sub>1</sub></b>	<b>AM<sub>2</sub></b>	<b>AM<sub>3</sub></b>	<b>AM<sub>4</sub></b>
Porosidade total (%)	8,12	6,73	17,23	14,97
Percentual de poros fechados (%)	2,28	2,93	1,61	1,81
Percentual de poros abertos (%)	5,98	3,92	15,87	13,41
Número de poros fechados	73570	87901	101195	96987
Conectividade	40762	41733	110666	84730

O aumento dos poros abertos indica que a estrutura do material se tornou mais acessível e permeável. Isso pode ser vantajoso para aplicações que exigem a troca de fluidos ou gases através do material, como em filtros e sensores, ou em aplicações biomédicas, como *scaffolds* para engenharia de tecidos (DALFEN *et al.*, 2022; HERNANDEZ *et al.*, 2022; LAURÍA *et al.*, 2019; LOH *et al.*, 2013; RAMÍREZ *et al.*, 2020). No contexto biomédico, o aumento de poros abertos pode favorecer a infiltração celular e a vascularização, promovendo uma melhor integração com o tecido natural. Além disso, a presença de mais poros abertos sugere uma maior interconectividade entre as estruturas porosas, conforme apresentado na Tabela 29. Observa-se que, apesar de algumas variações, tanto o processo de impressão quanto o processo de extração demonstraram ser reprodutíveis.

#### 4.2.3 Revestimento com PANI

Um conjunto de peças, neste estudo, foram revestidas com PANI após a remoção do PVA. A massa das peças foi medida 24 horas após sua retirada da etapa de secagem em estufa, onde permaneceram por igual período após o processo de síntese (Seção 3.2.3, fase 3). Tanto a massa após a extração do PVA, quanto após o revestimento com PANI, foi registrada, possibilitando o cálculo da massa adquirida durante o processo de revestimento. Os valores resultantes deste procedimento encontram-se na Tabela 16. Este registro sistemático da massa é fundamental para uma compreensão abrangente do impacto do revestimento (PANI) sobre as propriedades físicas das peças, fornecendo dados quantitativos para análises comparativas.

Tabela 16: Massas médias das amostras após extração e após revestimento, assim como a massa média adquirida de PANI para os CPs para cada ensaio.

<b>Condição</b>	<b>Massa após extração</b>	<b>Massa após revestimento</b>	<b>Massa adquirida</b>
DMA	1,297± 0,004	1,324±0,010	0,027±0,014
Reologia	0,226±0,004	0,250±0,003	0,024±0,007
Blindagem (densas)	2,213±0,033	2,264±0,057	0,051±0,090
Blindagem (HC)	0,518±0,003	0,544±0,005	0,026±0,008

No caso das oito condições estudadas para a fabricação dos dispositivos sensoriais, foi seguido o mesmo processo de medição de massas, cujos valores estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Massas médias dos protótipos sensoriais após a extração e após o revestimento com PANI, assim como a massa média de PANI adquirida para cada condição.

<b>Ensaio</b>	<b>Massa após extração</b>	<b>Massa após revestimento</b>	<b>Massa adquirida</b>
C <sub>1</sub>	0,130± 0,001	0,139±7,071E <sup>-4</sup>	0,009±0,001
C <sub>2</sub>	0,159±0,003	0,170±0,006	0,011±0,009
C <sub>3</sub>	0,503±0,004	0,511±0,002	0,008±0,006
C <sub>4</sub>	0,550±0,010	0,564±0,011	0,014±0,021
C <sub>5</sub>	0,247±0,002	0,278±0,004	0,031±0,006
C <sub>6</sub>	0,313±0,001	0,342±0,006	0,029±0,007
C <sub>7</sub>	0,216±4,243E <sup>-4</sup>	0,232±7,071E <sup>-5</sup>	0,016±4,243E <sup>-4</sup>
C <sub>8</sub>	0,273±0,002	0,287±0,006	0,014±0,008

#### 4.2.3.1 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica dos corpos de prova a serem ensaiados, bem como das oito condições estudadas para a fabricação dos modelos sensoriais, está apresentada nas Figuras 57 e 58, respectivamente. O menor valor de condutividade elétrica obtido após a polimerização *in situ* das peças impressas com extração do PVA foi de 0,39 S/cm para as amostras de reologia, enquanto o maior valor encontrado foi de 6,79 S/cm para a condição C<sub>5</sub> dos protótipos sensoriais. Comparando estes resultados com os obtidos na literatura (Quadro 3), observa-se que apenas três trabalhos apresentaram condutividades maiores. No primeiro caso, para PANI/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (MXenos), foi reportado um valor de condutividade elétrica de 0,5 a 101,0 S/cm (CAI *et al.*, 2021); no segundo caso, para PANI/SWCNT (nanotubos de carbono de parede simples) e PANI-DMSO (dimetilsulfóxido)/SWCNT, foram reportados valores de 6,74 x10<sup>2</sup> S/cm e 8,42x10<sup>2</sup> S/cm, respectivamente (YIN *et al.*, 2021). Por último, para PPy (polipirrol)/PANI/SWCNT, o valor reportado foi de 7,03 x10<sup>1</sup> S/cm (WANG *et al.*, 2020).

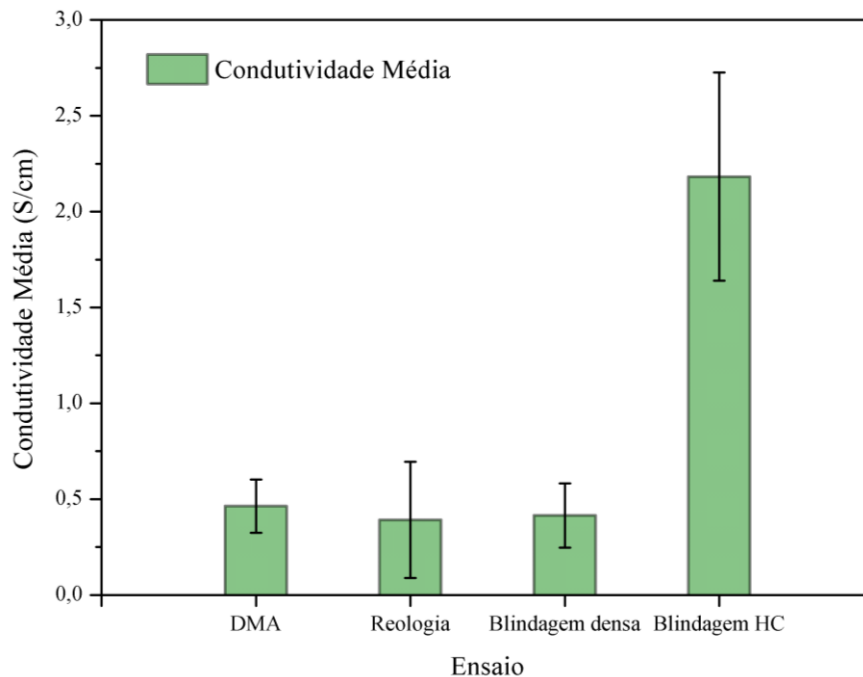


Figura 57: Condutividade elétrica média dos corpos de prova a serem ensaiados (Elaborada pela autora).

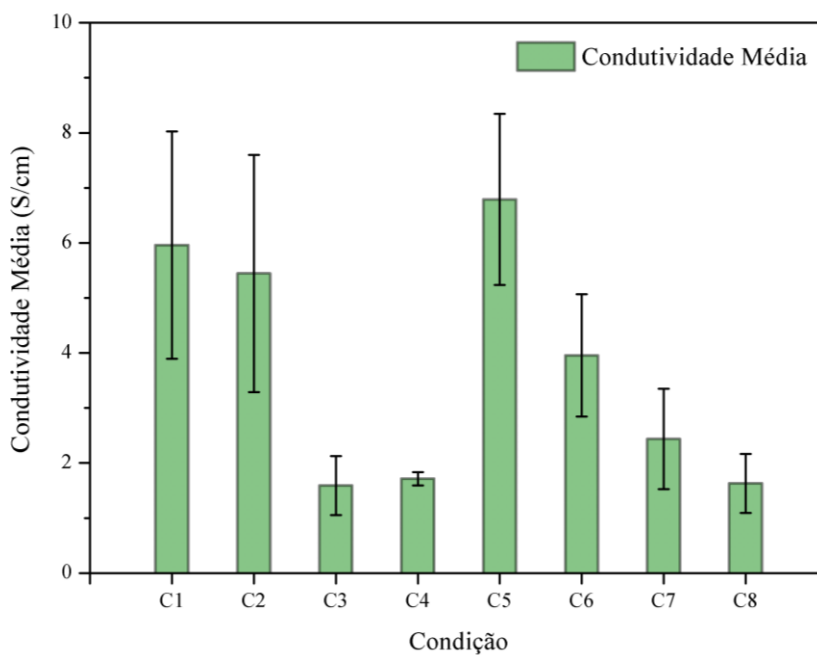


Figura 58: Condutividade elétrica média das oito condições para estudo dos dispositivos sensoriais (Elaborada pela autora).

Esses resultados de maior condutividade podem estar correlacionados com o fato de que o  $Ti_3C_2Tx$  e os SWCNT são nanomateriais condutores devido à sua estrutura e alta mobilidade de portadores de carga. O MXeno  $Ti_3C_2Tx$  apresenta excelente condutividade elétrica, geralmente na ordem de  $1,3 \times 10^3 - 5 \times 10^3$  S/cm (CAI *et al.*, 2021; QIAO *et al.*, 2021). Por outro

lado, os SWCNTs possuem boas propriedades elétricas e robustas propriedades mecânicas, além de boa estabilidade térmica. Assim, os SWCNTs podem melhorar significativamente a condutividade do polímero com pequenas cargas, já que possuem uma estrutura tubular que facilita o movimento dos portadores de carga ao longo do tubo, fazendo com que apresentem condutividade elétrica na ordem de  $10^2$  a  $10^6$  S/cm (EARP *et al.*, 2020). A presença de DMSO como dopante é conhecida por aumentar a condutividade da PANI, já que promove o alinhamento ordenado das cadeias poliméricas e uma conformação polimérica altamente estendida, o que pode facilitar a mobilidade dos portadores de carga (YIN *et al.*, 2021). Por outro lado, polímeros adicionais como PPy (polipirrol) também podem contribuir para esse aumento de condutividade elétrica da PANI.

Os valores médios de condutividade, acompanhados de seus respectivos desvios padrão, para cada um dos ensaios realizados, assim como para as oito condições estudadas para a fabricação dos protótipos, estão apresentados nas Tabelas 18 e 19, respectivamente.

Tabela 18: Valores da condutividade elétrica média, juntamente com seus respectivos desvios padrão, para cada tipo de ensaio.

Ensaio	Média da condutividade elétrica (S/cm)	Desvio Padrão
DMA	0,46	0,14
Reologia	0,39	0,30
Blindagem (densas)	0,41	0,17
Blindagem (HC)	2,18	0,54

Tabela 19: Valores da condutividade elétrica média, juntamente com seus respectivos desvios padrão, para cada condição estudada para a fabricação dos protótipos sensoriais.

Condição	Condutividade média (S/cm)	Desvio Padrão
C <sub>1</sub>	5,96	2,06
C <sub>2</sub>	5,44	2,16
C <sub>3</sub>	1,59	0,54
C <sub>4</sub>	1,71	0,12
C <sub>5</sub>	6,79	1,55
C <sub>6</sub>	3,95	1,11
C <sub>7</sub>	2,43	0,91
C <sub>8</sub>	1,63	0,54

A condutividade elétrica dos protótipos destinados a aplicações como sensores de gases é fundamental para se obter uma elevada resposta sensorial. Para uma resposta sensorial eficaz, é imprescindível que ocorra um rápido deslocamento dos portadores de carga para o eletrodo, induzido pela absorção de gás (VERMA *et al.*, 2023).

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias da superfície e da fratura criogênica para as amostras impressas, após extração de PVA e após revestimento com PANI são apresentadas, nesta ordem, nas Figuras 59 e 60.

As micrografias da superfície para cada condição estudada (Figura 59 (a)) revelam imperfeições na peça impressa, tanto na linha de adesão entre os filamentos depositados, quanto no próprio corpo do filamento. Estas falhas são atribuíveis a instabilidades no processo de impressão, denotando variações de fluxo ocasionadas pela presença de bolhas no material não processado. Quando estas bolhas entram em contato com a extremidade de maior temperatura do cabeçote de impressão, ocorrem rupturas, resultando nos defeitos observados (SANTANA *et al.*, 2019). Contudo, após a extração de PVA, tais imperfeições parecem desaparecer, deixando evidente apenas a presença das linhas de adesão, conforme observado sob a magnificação de 150x (Figura 59 (c)). Os resultados observados, convergem com as análises das imagens de tomografia.

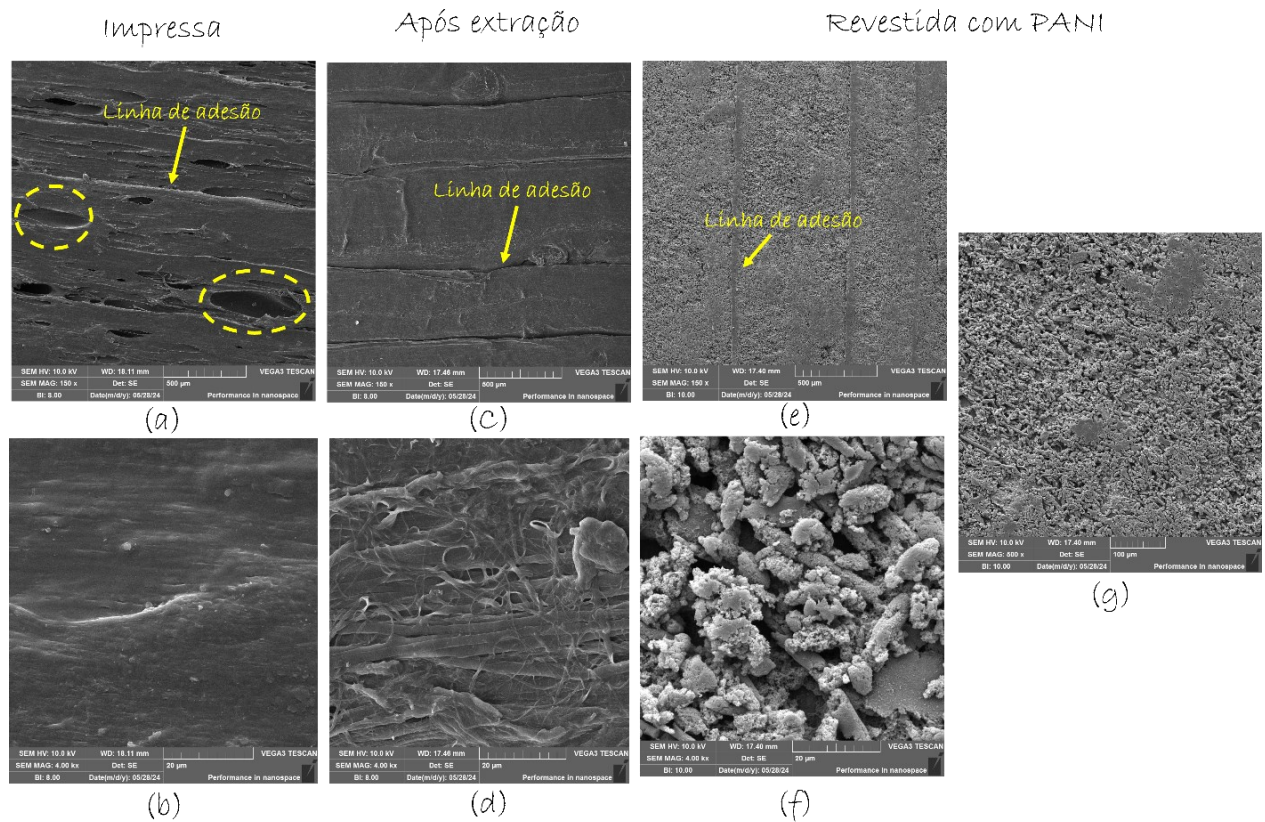


Figura 59: Micrografias da superfície das amostras impressas (a,b), após extração do PVA (c,d) e revestidas com PANI (e,f,g) para diferentes magnificações (Elaborada pela autora).



No que tange às amostras revestidas com PANI, percebe-se que as linhas de adesão dos filamentos foram preenchidas pelo revestimento (Figura 59 (e)). Sob uma magnificação de 500x, é possível constatar uma qualidade satisfatória do revestimento de maneira geral (Figura 59 (g)), observando sob 4000x, em detalhe, a PANI depositada no material (Figura 59 (f)).

Observando as micrografias da fratura criogênica da peça impressa (Figura 60), é possível identificar também a presença de defeitos, como vazios e poros (Figura 60 (a)). Os vazios internos podem surgir devido ao crescimento incompleto do pescoço entre filamentos adjacentes, tanto intra quanto intercamadas. Sob condições ideais, onde ocorre uma coalescência completa entre dois filamentos adjacentes, a formação de vazios seria fisicamente impossível. Contudo, durante o processo FFF, condições realistas não permitem que o crescimento do pescoço se estenda além de alguns segundos após a deposição do material. Em outras palavras, os filamentos depositados solidificam antes que a coalescência esteja completa, levando à formação de vazios de crescimento parcial do pescoço entre eles. Esses vazios são difíceis de eliminar completamente devido a certas características inerentes ao processo FFF, como preenchimento incompleto e fluxo de material inconsistente (TAO *et al.*, 2021).

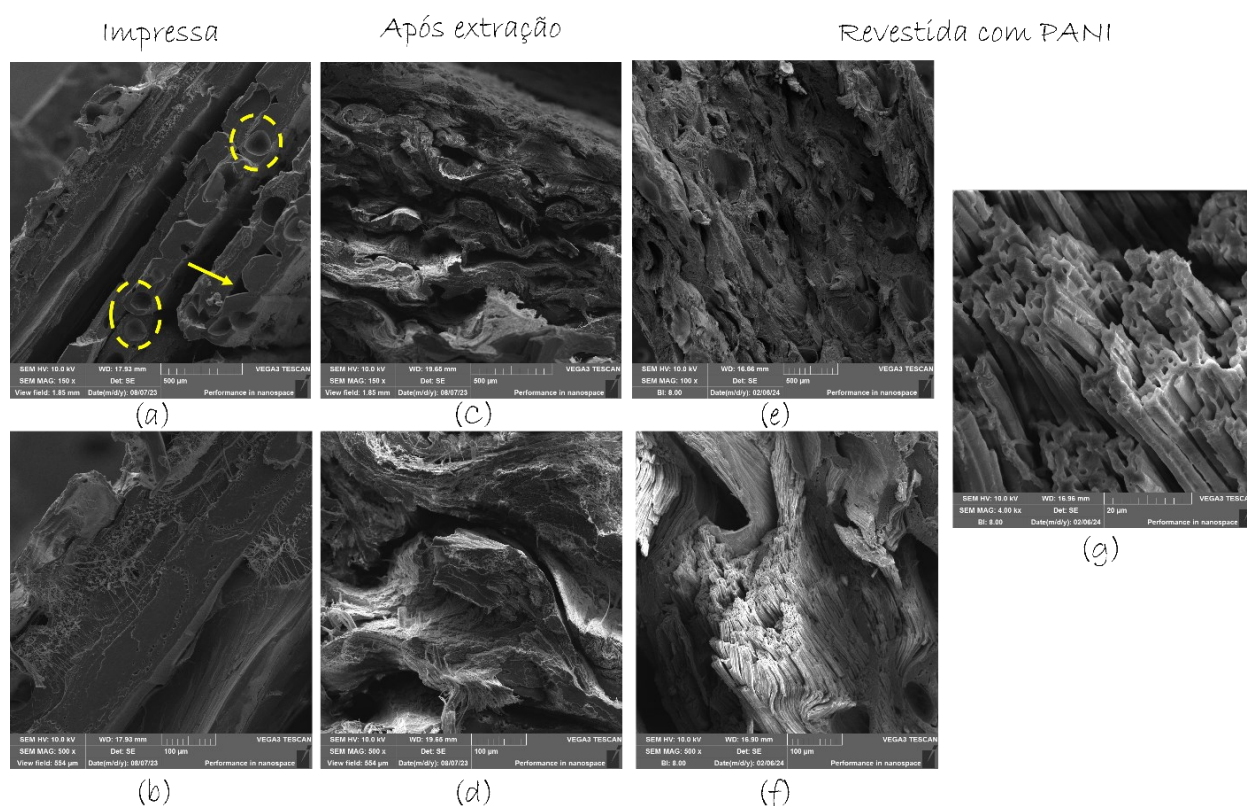


Figura 60: Micrografias da fratura criogênica das amostras após impressão (a,b), após extração de PVA (c,d) e após revestido com PANI (e,f,g) para diferentes magnificações (Elaborada pela autora).



Após a remoção do PVA, é possível notar uma modificação significativa na estrutura da peça. Anteriormente alinhada, esta estrutura agora apresenta um aspecto ondulado (Figura 60 (c) e (d)), o que sugere a extração do PVA e resulta em uma peça porosa e aparentemente com maior desordem. O aumento dessa porosidade foi evidenciado também na Micro-CT (Tabela 15). Neste estágio, as camadas construídas durante o processo de Impressão 3D não são claramente discerníveis.

No caso da peça revestida com PANI (Figura 60 (e), (f) e (g)), as imagens revelam uma estrutura composta por fibras alinhadas (Figura 60 (f) e (g)). Esse alinhamento das fibras sugere uma organização molecular mais uniforme e direcional após o processo de revestimento. Quando as fibras estão alinhadas, existe uma rota direta de transporte de cargas elétricas ao longo da fibra, o que reduz a resistência elétrica. Por outro lado, as fibras alinhadas tendem a ter uma maior área de contato entre si, permitindo a transferência de portadores de carga com maior eficiência. Sendo assim, a configuração de fibras alinhadas é vantajosa para melhorias na condutividade elétrica, podendo ser uma das explicações para os valores elevados de condutividade elétrica apresentados anteriormente (KUMAR *et al.*, 2023).

#### 4.2.5 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas da peça após impressão, após a extração do PVA e após o revestimento com PANI são apresentadas nas Figuras 61, 62 e 63, nesta ordem. A Figura 61 exibe três estágios de perda de massa, semelhantes aos observados no caso do filamento original (Figura 43). O primeiro estágio de perda de massa (~3%) inicia-se em torno dos 90 °C e pode ser atribuído à evaporação da água residual, enquanto o segundo estágio (~30%), iniciado a 214 °C, está relacionado à decomposição do PVA (TSIOPTSIAS *et al.*, 2023). O terceiro estágio (~60%), iniciado em aproximadamente 360 °C, está associado à degradação do TPE (GOMAA *et al.*, 2018). Os resultados indicam uma proporção de PVA/TPE de 30/60% em massa.

A Figura 62 apresenta os resultados termogravimétricos da peça impressa após a extração do PVA. Observa-se que, diferentemente do filamento após a extração (Figura 44), a decomposição do polímero ocorre em dois estágios. O primeiro estágio tem início de degradação aproximadamente aos 235°C, indicando ainda a presença de resíduos de PVA (TSIOPTSIAS *et al.*, 2023). O segundo estágio de degradação começa aproximadamente aos 360°C, associado à

degradação do TPE (GOMAA *et al.*, 2018). No caso da peça impressa após a extração, o início da degradação não sofreu alterações como no caso do filamento.

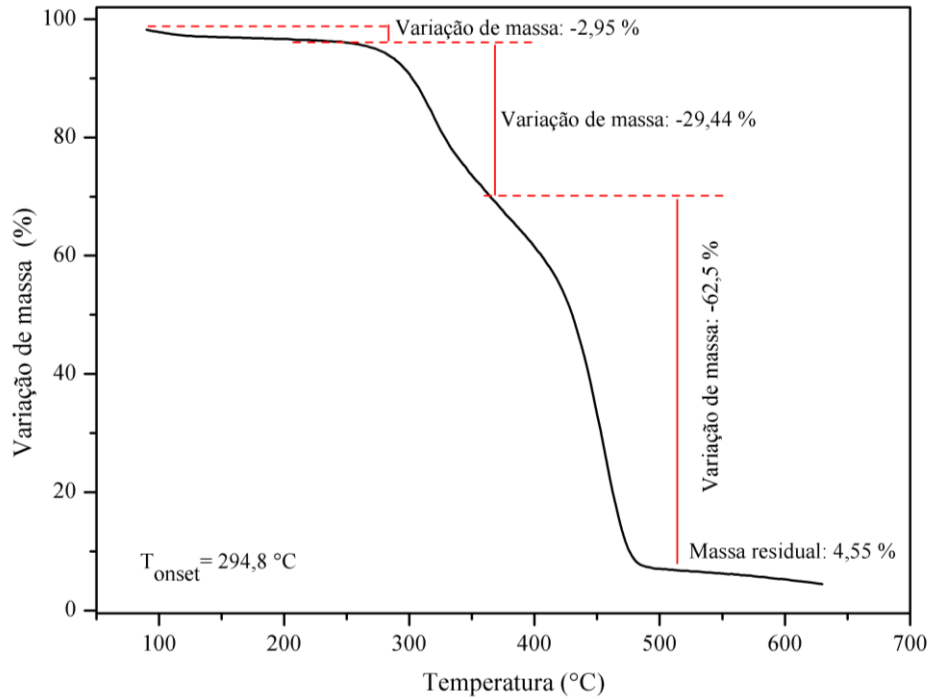


Figura 61: Curva de TGA para a peça impressa (Elaborada pela autora).

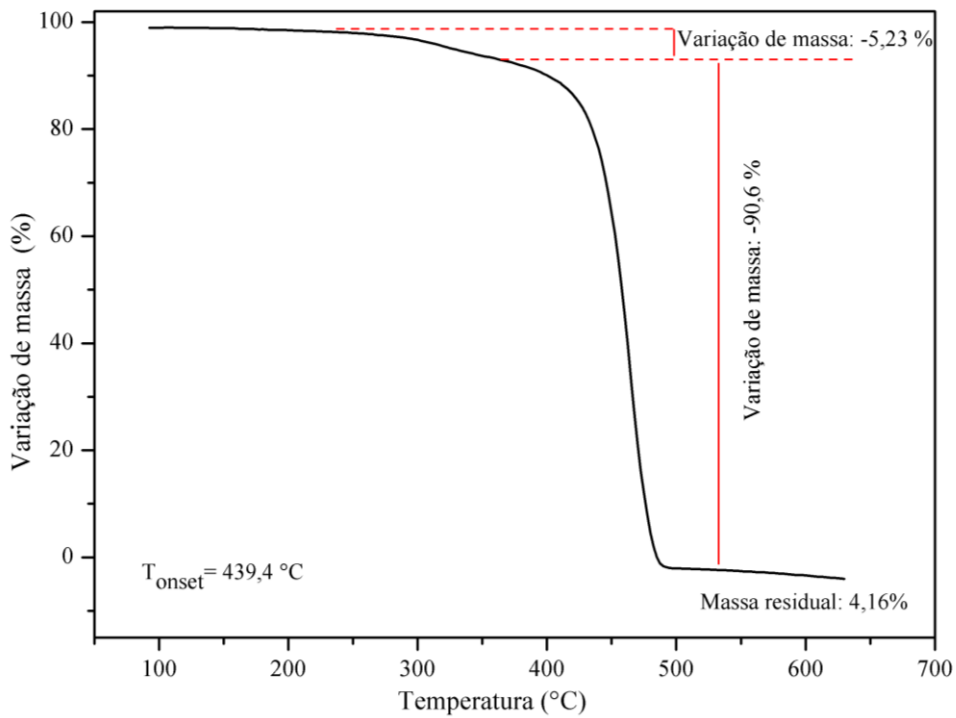


Figura 62: Curva de TGA para a peça impressa após a extração de PVA (Elaborada pela autora).

A Figura 63 apresenta a curva termogravimétrica para a peça revestida com PANI após a extração do PVA. Observa-se que a adição de PANI acelera o processo de decomposição, iniciando a degradação em temperaturas mais baixas ( $\sim 158^\circ\text{C}$ ). Esse resultado pode ser correlacionado com o processo de degradação da PANI, que ocorre entre  $153\text{-}295^\circ\text{C}$  (CHANDRAN, 2023). Outra explicação possível é a presença de HCl residual, ele pode atuar como catalisador para a degradação térmica do material. A presença de HCl pode promover reações de hidrólise e outras reações de decomposição que ocorrem a temperaturas mais baixas do que o normalmente seria esperado.

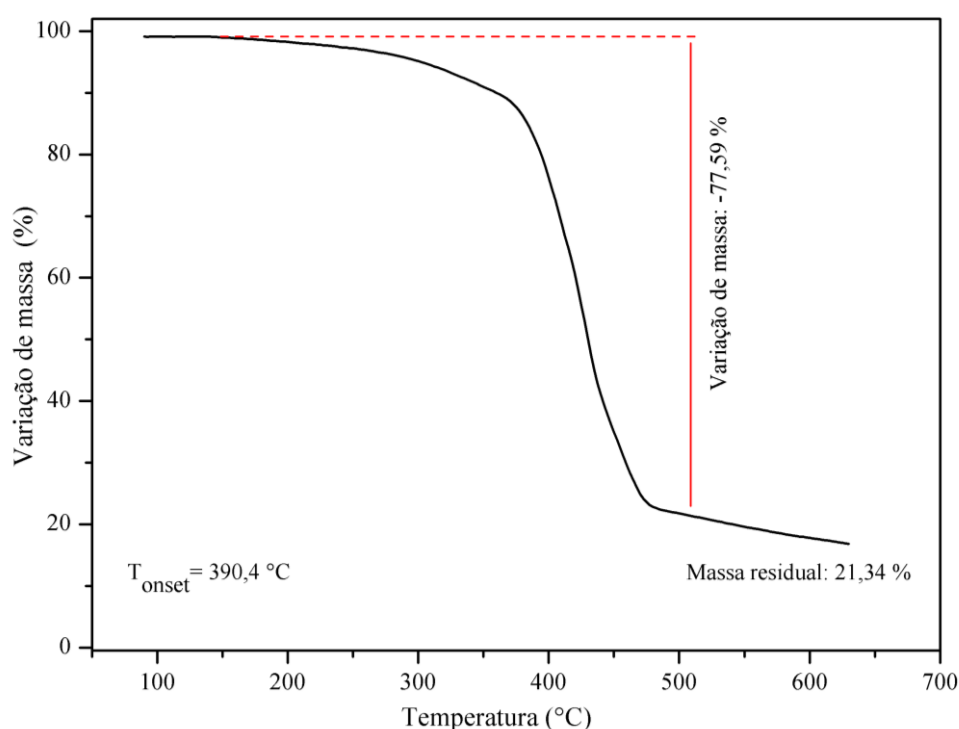


Figura 63: Curva de TGA para a peça revestida com PANI (Elaborada pela autora).

Outro aspecto importante a ser destacado é o aumento notável da massa residual após o revestimento com PANI. Durante a decomposição térmica da PANI, especialmente em uma atmosfera inerte como o nitrogênio, parte da sua estrutura pode não volatilizar completamente e, em vez disso, formar resíduos carbonáceos. Esses resíduos são mais resistentes à decomposição completa, resultando em um aumento da massa residual (KUMAR, 2020).

#### 4.2.6 FTIR

A Figura 64 apresenta os espectros para a peça após a impressão, após extração do PVA e após revestimento com PANI. O modelo recém impresso apresenta um comportamento semelhante ao observado na análise realizada no filamento — tal como foi recebido (Figura 45). No entanto, na peça após a extração do PVA, persiste uma banda com um pequeno ombro, sugerindo a sobreposição das bandas de absorção do -OH do PVA e do -NH da PA. Além disso, verifica-se uma diminuição na banda de absorção em torno de  $1735\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C=O dos grupos acetato do PVA (MANSUR *et al.*, 2008). O não desaparecimento completo dessas bandas associadas ao PVA corrobora os resultados obtidos na análise de TGA (Figura 62), indicando que, nas amostras densas, mesmo após a extração do PVA, ainda permanecem resquícios deste material. Esta observação é crucial, pois evidencia a dificuldade de remoção completa do PVA em determinadas condições.

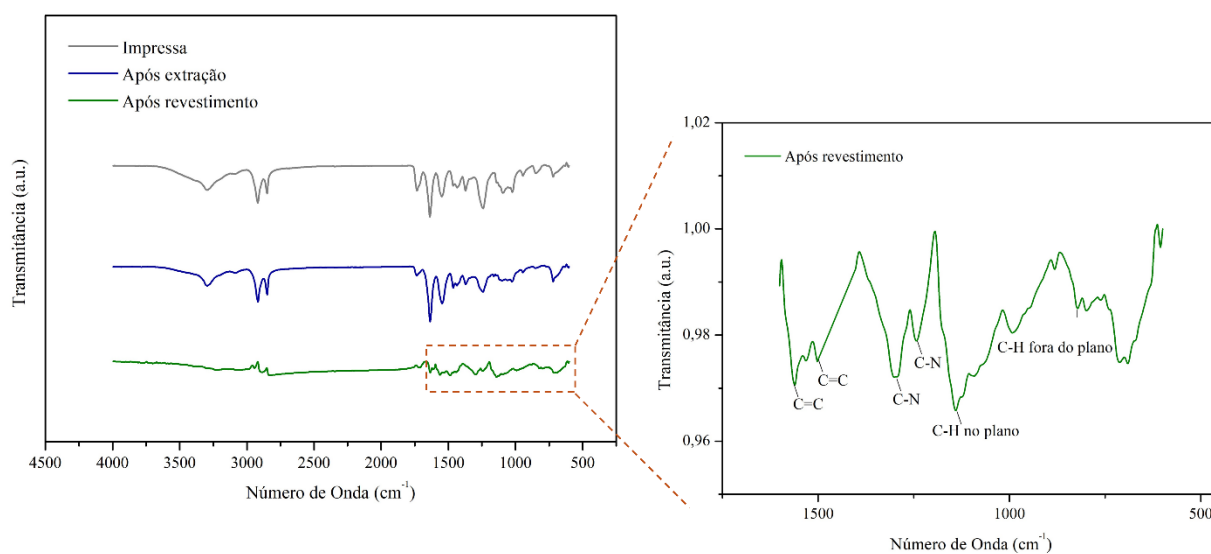


Figura 64: Espectros de FTIR-ATR da peça impressa, após extração do PVA e após revestimento com PANI (Elaborada pela autora).

Comparando os espectros das amostras não revestidas e revestidas, observa-se que os picos da PANI se superpõem aos do PVA e a os do TPE. Após o revestimento com PANI, são observados os picos em  $1559$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , decorrentes do alongamento de C=C do anel quinóide (Q, onde Q representa o grupo quinóide) e do anel benzenóides (B, onde B representa o grupo benzenóide), respectivamente. As bandas em  $1300$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao alongamento de C-N de N=Q=N e N-B-N, nesta sequência. A banda em  $1139\text{ cm}^{-1}$  deve-se à vibração de flexão

no plano C–H. O número de onda em  $817\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com a vibração de flexão fora do plano C–H dos anéis aromáticos (CAI *et al.*, 2021; JAGADEESH *et al.*, 2013). As principais bandas de absorção da PANI estão representadas na Tabela 20.

Tabela 20: Principais bandas de absorção para cada região.

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
1559 e 1500	C=C (Q,B)
1300 e 1240	C-N (N=Q=N e N–B–N)
1139	C-H no plano
817	C-H fora do plano

#### 4.2.7 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As curvas para o módulo de armazenamento (frequência de 1 Hz) apresentadas na Figura 65 correspondem às respostas obtidas para as amostras nas condições após impressão, após a extração do PVA e após o revestimento com PANI.

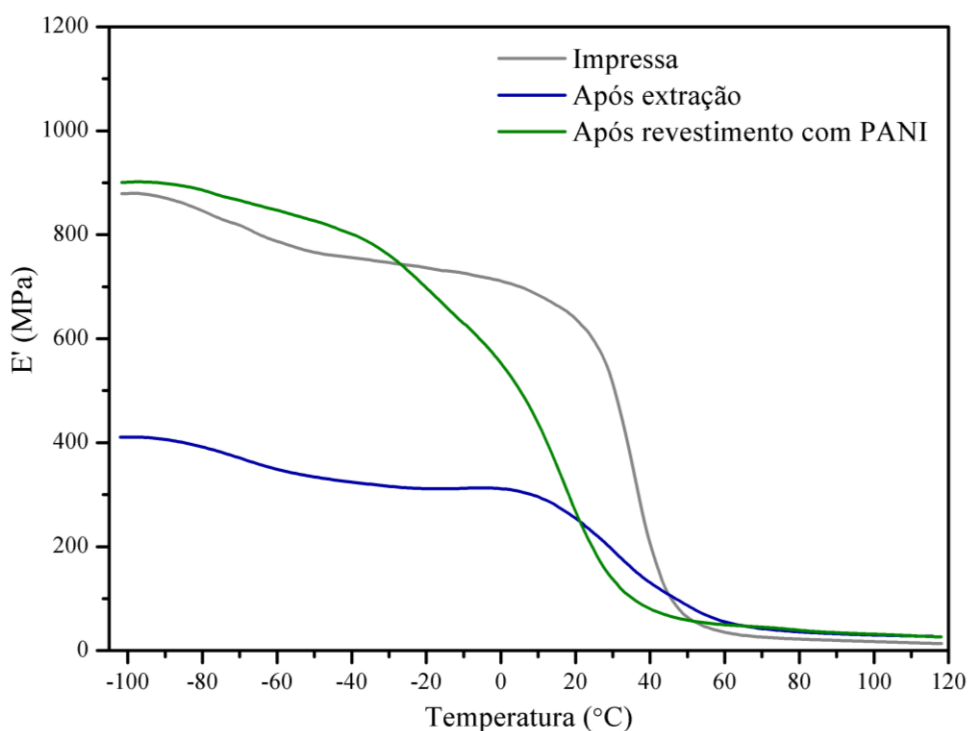


Figura 65: Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para a amostra impressa, após extração do PVA e após o revestimento com PANI a uma frequência de 1 Hz (Elaborada pela autora).

O módulo de armazenamento obtido nas peças após impressão e extração do PVA, Figura 46, reduziu consideravelmente em relação aos resultados obtidos com o material na forma

de filamento, nas condições “com” e “sem” extração. Esse resultado era esperado, já que o processo de Impressão 3D é térmico, ou seja, induz heterogeneidades na estrutura do material devido aos rápidos ciclos de aquecimento e resfriamento ocorridos durante a construção do modelo em camadas. Além disso, há um efeito significativo por conta da mesoestrutura da peça impressa. Em escala micro/meso há variações no corpo físico da peça, especialmente na formação de vazios e poros, cujo tamanho, forma e distribuição espacial são altamente dependentes dos parâmetros do processo. Tais vazios e poros podem afetar a estrutura interna dos filamentos depositados e, por sua vez, afetar as propriedades mecânicas da peça. As características mencionadas foram observadas também nas micrografias (Figura 59 e 60) (MUCK *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2019). Outro fator que pode ter influenciado a variação do módulo de armazenamento, foi o modo utilizado para a realização do ensaio. No caso do filamento, a análise foi conduzida por meio de um ensaio de tração, enquanto no caso da peça impressa, o ensaio foi realizado utilizando o modo *dual cantiléver*.

Após a extração do PVA é possível observar uma diminuição no módulo de armazenamento em comparação com a peça após impressão. Essa alteração ocorre devido às características intrínsecas dos materiais envolvidos: o PVA, por sua natureza, apresenta propriedades mais rígidas quando comparado ao TPE, conhecido por sua elasticidade e flexibilidade. Assim, a remoção do PVA resulta em uma redução da rigidez e um aumento da flexibilidade do material resultante. Este comportamento de redução do módulo de armazenamento após a extração, similar ao observado no filamento após a extração do PVA, é completamente esperado.

O revestimento com polianilina (PANI), por sua vez, promove um aumento na resposta de  $E'$ . Tal fenômeno pode ser justificado pela existência de uma boa adesão entre a PANI e a matriz de PVA/TPE, acompanhada pela formação de ligações químicas e o alinhamento das fibras, o que pode ser confirmado nas micrografias (Figura 60). Esse padrão de comportamento sugere que a PANI contribui para o fortalecimento do material, atuando como reforço e melhorando assim suas propriedades dinâmico-mecânicas (KHEDEWY *et al.*, 2024).

A Figura 66 apresenta a curva do fator de perda ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para três diferentes condições: amostra impressa, após a extração do PVA e após o revestimento com PANI. Os valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para cada uma dessas condições estão detalhados na Tabela 21.

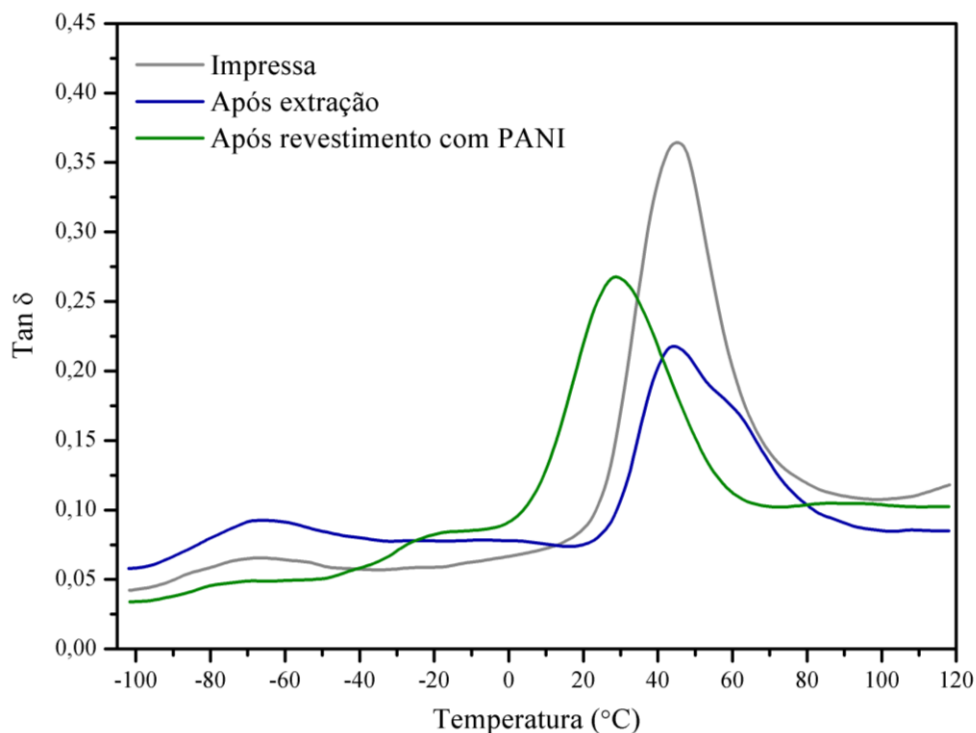


Figura 66: Fator de perda ( $\text{Tan } \delta$ ) em função da temperatura para a amostra impressa, após extração do PVA e após o revestimento com PANI a uma frequência de 1 Hz (Elaborada pela autora).

Tabela 21: Valores de  $T_g$  para a amostra impressa, após a extração de PVA e após o revestimento com PANI.

<b>Amostra Densa</b>	<b><math>T_{g1}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{g2}</math> (°C)</b>
Impressa	-66,64	45,58
Após extração	-66,34	43,87
Revestida	-68,85	28,87

São observados dois picos de relaxação, tanto para a peça impressa quanto para a peça após a extração de PVA, resultando em duas temperaturas de transição vítrea ( $T_{g1}$  e  $T_{g2}$ ), conforme observado no caso do filamento. Isso confirma a existência de separação de fases.

A comparação entre os valores de  $\text{Tan } \delta$  do filamento original e da peça após a impressão revela um ligeiro aumento, aproximadamente  $5^\circ\text{C}$ , no valor da  $\text{Tan } \delta$  deste último. Este aumento pode ser atribuído à diferença das técnicas utilizadas para os testes: no caso do filamento, o ensaio foi realizado no modo tração, enquanto para a peça impressa foi utilizado o modo *dual cantiléver*. Além disso, o próprio processo de Impressão 3D pode influenciar a mobilidade das cadeias poliméricas. Durante a impressão, o material é submetido a transições de estado sólido para pastoso, seguidas de um resfriamento, que são processos térmicos capazes de alterar a estrutura molecular do material. Essas mudanças podem resultar em uma reorganização das cadeias poliméricas, potencialmente retardando sua mobilidade e, conseqüentemente, elevando a

temperatura de transição vítrea (MUCK *et al.*, 2021). Apesar disso, as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), tanto do filamento quanto da peça impressa, permanecem similares.

Após a extração do PVA, o material apresentou uma ligeira diminuição do valor de  $\tan \delta$  (menor a 2°C), diferentemente do observado no filamento. Primeiramente, a análise de TGA (Figura 62) e no ensaio de FTIR (Figura 64) indicaram que o PVA não foi completamente extraído das amostras densas, sugerindo que sua atuação como lubrificante ainda está presente. A presença residual de PVA pode facilitar o movimento das cadeias poliméricas, reduzindo a  $T_g$  do material. Além disso, devido ao maior volume da peça e ao seu preenchimento de 100%, pode haver retenção de água após a extração. A presença de água pode atuar como um lubrificante adicional, diminuindo a  $T_g$  do material. Quando a água é introduzida no sistema polimérico, ela interfere nas interações entre as cadeias poliméricas, enfraquecendo as ligações intermoleculares. Isso resulta em uma diminuição na rigidez do material e, conseqüentemente, em uma redução da  $T_g$  (DRAKE *et al.*, 2018; RANDHAWA *et al.*, 2021).

Após o revestimento com PANI, o primeiro pico de  $T_g$  não apresentou uma variação considerável e no segundo picou observou-se uma diminuição no valor da  $T_g$ . Um motivo para essa resposta seria a presença de água no material, a qual atua como lubrificante e reduz a força das ligações intermoleculares, facilitando assim a mobilidade das cadeias. Este efeito já foi mencionado anteriormente e se aplica também após o revestimento com PANI (DRAKE *et al.*, 2018; RANDHAWA *et al.*, 2021).

Outro fator possível é a contribuição da PANI para o início precoce da degradação do material, como evidenciado no ensaio de TGA (Figura 62). A degradação precoce pode enfraquecer a estrutura do material, diminuindo a temperatura necessária para a mobilidade das cadeias poliméricas.

#### 4.2.8 DSC

Os termogramas do DSC para as amostras após a impressão, após extração de PVA e após revestimento com PANI, durante o resfriamento e o aquecimento, são apresentados nas Figuras 67 e 68, respectivamente. As propriedades térmicas ( $T_c$ ,  $T_m$ ,  $\Delta H_c$  e  $\Delta H_m$ ) obtidas encontram-se resumidas na Tabela 22.

Antes da extração do PVA, como mostrado na Figura 67, o material apresenta dois picos exotérmicos associados à cristalização, semelhantes aos observados no filamento (129,8 °C e



152,0 °C). Esses picos refletem a cristalização dos segmentos de poliamida, conforme descrito anteriormente (SHETH *et. al.*, 2002). Após a extração do PVA, observa-se um único pico de cristalização a 146,0 °C, com maior amplitude e aumento na entalpia de cristalização, o que indica que a presença do PVA interfere na cristalização do TPE, conforme também observado no caso do filamento (Figura 49).

Tabela 22: Propriedades térmicas para a peça impressa, impressa após extração e após revestimento com PANI.

Amostra	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)
Impressa	129,8; 152,0	171,9;177,7	5,66;18,03	25,24
Após extração do PVA	146,0	167,0;173,1	31,13	41,81
Revestida	143,6	168,1	42,58	39,59

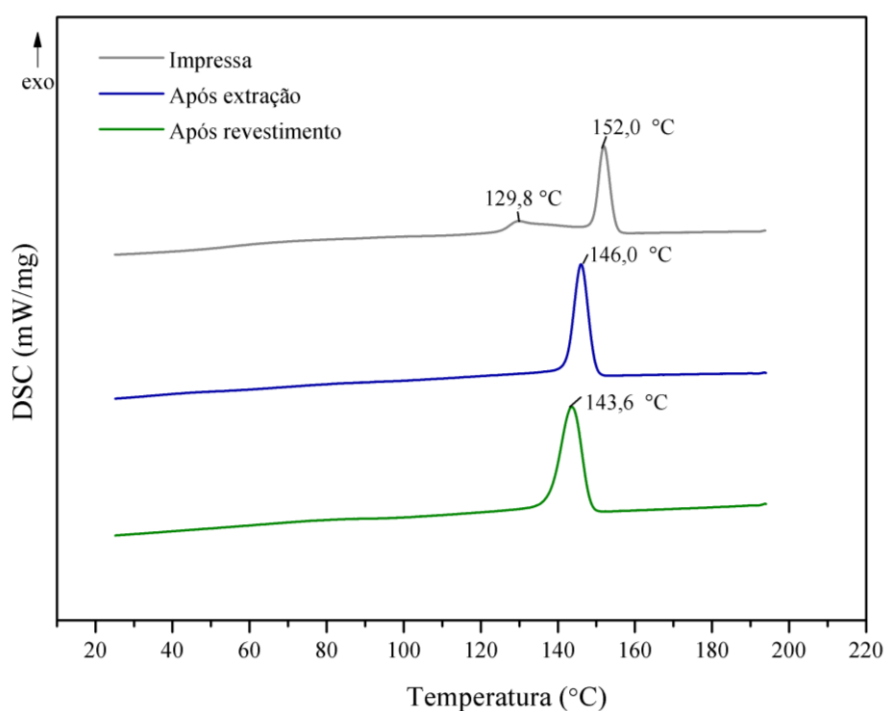


Figura 67: Termogramas de DSC para a peça impressa, após extração e após revestida com PANI durante o resfriamento (Elaborada pela autora).

Quando a PANI é introduzida nas peças através da polimerização oxidativa *in situ*, observa-se uma diminuição na temperatura de cristalização. Esse fenômeno pode sugerir a formação de cristais menores e mais uniformes, o que resulta em maior rigidez e aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, conforme observado na análise dinâmica mecânica (DMA). Por outro lado, ocorre um aumento da entalpia de cristalização, o que pode ser resultado da presença dos grupos amina da PANI e amida do TPE. Os grupos amina e amida são conhecidos

por sua capacidade de absorber umidade na temperatura ambiente. A presença de água dentro do material pode diminuir a rigidez das cadeias poliméricas, facilitando sua mobilidade e, conseqüentemente, aumentando a entalpia de cristalização. Por outro lado, o ácido clorídrico residual da síntese de PANI pode aumentar a degradação hidrocópica do material. Mesmo em pequenas quantidades, o HCl não ligado à polianilina esmeraldina pode catalisar a hidrólise das cadeias poliméricas, introduzindo defeitos e facilitando a reorganização das cadeias em regiões cristalinas.

A Figura 68 apresenta as curvas correspondentes ao segundo aquecimento para as amostras impressas, após a extração do PVA, e após o revestimento com PANI. Observa-se que, tanto para a amostra impressa quanto para a amostra após a extração do PVA, surgem dois picos de fusão, diferentemente do observado no filamento. Esses dois picos podem representar a imiscibilidade dos polímeros na blenda polimérica, conforme relatado na análise dinâmica mecânica (DMA). O restante dos comportamentos mantém-se similar ao que ocorre no caso do filamento.

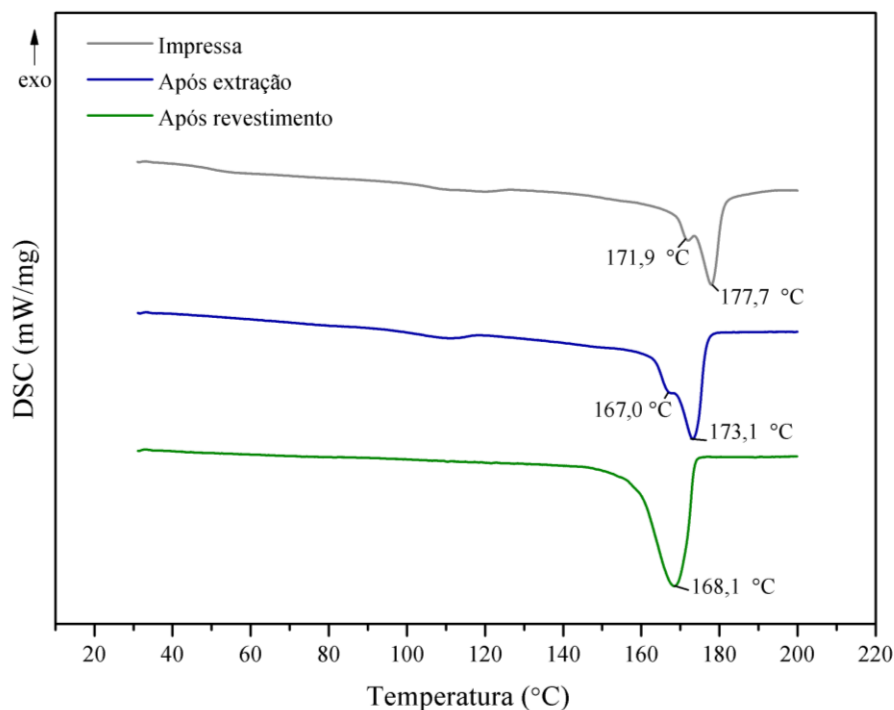


Figura 68: Termogramas de DSC para a peça impressa, após extração e após revestida com PANI durante o segundo aquecimento (Elaborada pela autora).

Quando a PANI é introduzida através da polimerização oxidativa *in situ* das peças, observa-se uma redução da temperatura de fusão, o que pode ser atribuído ao aumento da fração amorfa. No caso da entalpia de fusão não houve mudanças relevantes.

#### 4.2.9 Análise Reológica

A Figura 69 apresenta os resultados da reologia no modo oscilatório dinâmico para os módulos  $G'$  (módulo de armazenamento) e  $G''$  (módulo de dissipação viscosa) em função da frequência para três condições distintas: peça após a impressão, após extração do PVA, e após revestimento com PANI.

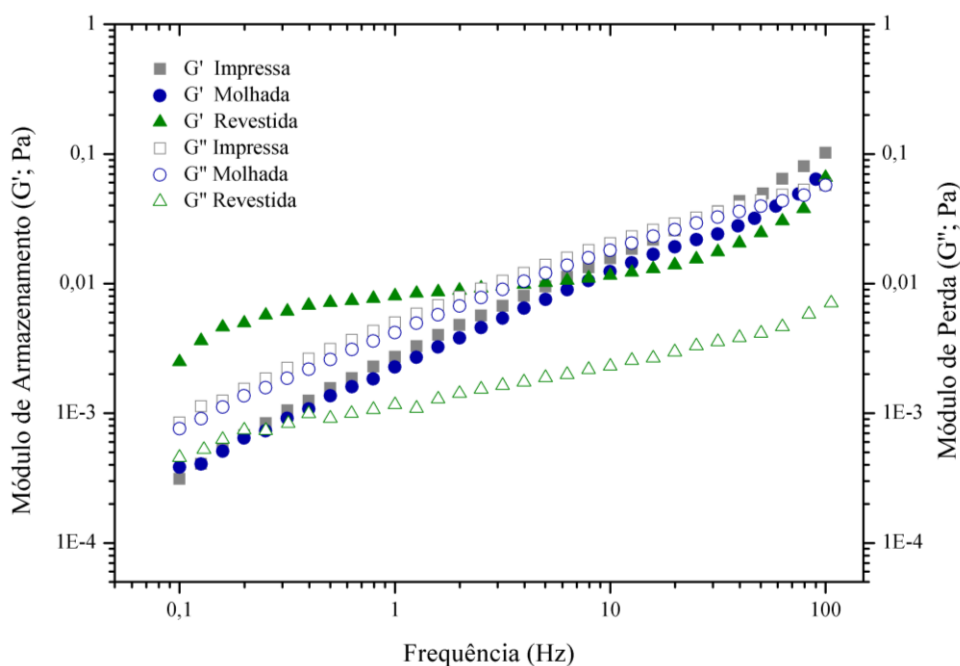


Figura 69: Efeito da extração do PVA e do revestimento com PANI na peça impressa (Elaborada pela autora).

Os valores dos módulos de armazenamento e perda aumentaram com o incremento da frequência para as três condições estudadas. O aumento nas repostas ocorreu até frequências de aproximadamente 30 Hz. Em baixas frequências, 0,1 Hz (zona terminal), tanto a peça impressa quanto a peça após a extração do PVA exibem comportamento semelhante ao de um líquido ( $G'' > G'$ ), indicando que as cadeias poliméricas possuem maior liberdade conformacional. Isso se deve à menor restrição imposta às cadeias, permitindo maior movimento e resultando em um comportamento predominantemente viscoso. Em uma certa frequência (32 Hz para a peça

impressa e 58 Hz para a peça após extração), as curvas de  $G'$  e  $G''$  se interceptaram, e  $G'$  tornou-se maior que  $G''$ , o que implica um comportamento semelhante ao de um sólido. Por outro lado, as amostras revestidas com PANI apresentaram, para todo o intervalo de frequências estudado, um comportamento oposto ( $G' > G''$ ), característico de um comportamento sólido, sugerindo a formação de uma estrutura em rede (CALHEIROS *et. al.*, 2023; TAGHIZADEH *et. al.*, 2020).

A variação da viscosidade complexa em função da frequência para a amostra impressa, após a extração do PVA e após o revestimento com PANI está apresentada na Figura 70. Ao analisar a amostra revestida com PANI, observa-se um aumento significativo nos valores da viscosidade do material para frequências inferiores a 2 Hz. Esse aumento na viscosidade está diretamente relacionado ao comportamento sólido das amostras revestidas ( $G' > G''$ ). De forma geral, a viscosidade diminui com o aumento da frequência para as três condições analisadas, indicando um comportamento de afinamento sob cisalhamento, o qual pode estar relacionado à orientação e alinhamento das cadeias (TAGHIZADEH *et. al.*, 2020).

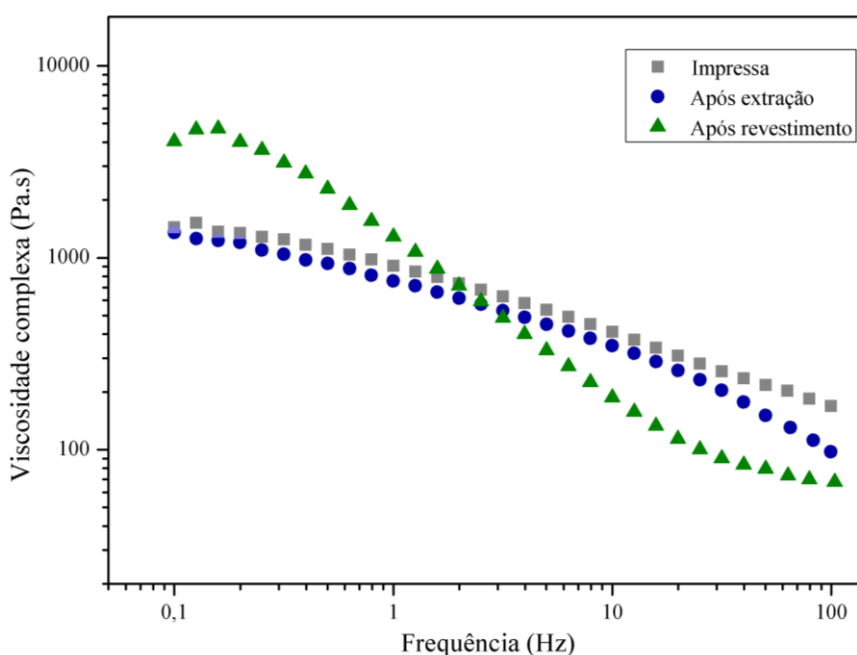


Figura 70: Viscosidade complexa em função da frequência para a amostra impressa, após a extração de PVA e após o revestimento com PANI (Elaborada pela autora).

#### 4.2.10 Conclusões da segunda etapa

A segunda etapa do estudo foi dedicada à impressão, extração de PVA e revestimento com PANI dos corpos de prova, que foram posteriormente caracterizados através de ensaios de variação de massa, micro-CT, condutividade elétrica, MEV, TGA, FTIR, DMA, DSC e reologia.

O processo de extração selecionado na Etapa 1 mostrou-se eficiente para a extração de PVA de peças com certa porosidade (introduzida pela Impressão 3D); no entanto, peças densas não alcançaram a extração total do PVA. As análises de FTIR e TGA confirmaram a presença residual de PVA na estrutura. Através da micro-CT, concluiu-se que após a extração há um aumento significativo da porosidade da peça, e que as estruturas, tanto da peça impressa quanto da peça após extração, são reprodutíveis, demonstrando a eficácia de ambos os processos.

Ao avaliar a condutividade elétrica dos corpos de prova após o revestimento, obteve-se valores significativos, compatíveis com os resultados positivos de condutividade apresentados na literatura. As micrografias indicaram que, nas peças densas avaliadas, havia defeitos intrínsecos ao processo de impressão, como a formação de vazios e poros. Mesmo após a extração, no caso das estruturas densas, não se alcançou uma estrutura que evidenciasse a completa extração do PVA. Em termos de revestimento, as micrografias sugerem uma organização molecular mais uniforme e direcional. Quando as fibras estão alinhadas, há uma rota direta para o transporte de cargas elétricas ao longo da fibra, reduzindo a resistência elétrica e explicando os valores elevados de condutividade encontrados.

As análises de DMA mostraram que a PANI atua como reforço, aumentando o módulo de armazenamento. A PANI também contribui para o início, a menores temperaturas, da mobilidade das cadeias poliméricas, devido a possível presença de H<sub>2</sub>O na estrutura. Através da análise de DSC obteve-se que tanto as temperaturas de transição cristalização quanto a temperatura de fusão diminuí com a presença da PANI, o que reforça que existe uma maior mobilidade das cadeias poliméricas e a formação de cristais menores e mais uniformes, fazendo com que a estrutura se torne mais rígida. A entalpia de fusão não sofreu interferência e a entalpia de cristalização aumentou indicando, como mostrado no DMA, que existe água na estrutura, a qual atua como plastificante. Por outro lado, a análise reológica mostrou que, após o revestimento com PANI, a estrutura apresenta um comportamento sólido ( $G' > G''$ ), resultando em valores mais elevados de viscosidade complexa. Este comportamento é indicativo de uma estrutura mais rígida e coesa, conferindo ao material propriedades mecânicas aprimoradas.

Esses resultados sugerem que, embora o processo de extração de PVA seja eficiente para criar porosidade em peças menos densas, há desafios a serem superados para peças mais densas. Além disso, o revestimento com PANI não só melhora a condutividade elétrica, mas também contribui para a rigidez e estabilidade estrutural, tornando essas peças adequadas para aplicações avançadas que requerem tanto propriedades elétricas quanto mecânicas específicas.

### 4.3 ETAPA 3: APLICAÇÕES

#### 4.3.1 Blindagem Eletromagnética

Os valores de perda por reflexão das amostras densas e das amostras com estrutura Honeycomb (HC), tanto para as peças após impressão, após extração e após revestimento com PANI, são apresentadas nas Figuras 71 e 72. A estrutura tipo HC é considerada promissora para o desenvolvimento de estruturas absorvedoras de micro-ondas devido à sua alta relação resistência-peso e à capacidade de fornecer a resposta elétrica e magnética desejada apenas alterando aspectos geométricos nela (SCHMITZ *et al.*, 2023). As medições foram realizadas através de uma varredura nas bandas de frequência X (8–12 GHz) e Ku (12–18 GHz), permitindo uma análise detalhada do desempenho do material em diferentes faixas do espectro eletromagnético.

A Figura 71 apresenta as curvas de perda por reflexão em função da frequência para amostras densas nas três condições. Observa-se que, para as amostras impressas, nas frequências entre 11,47 e 12,04 GHz e entre 13,87 e 14,95 GHz, há uma atenuação em média de 90% da energia absorvida, com valor mínimo de RL de -14,00 dB e -14,42 dB respectivamente.

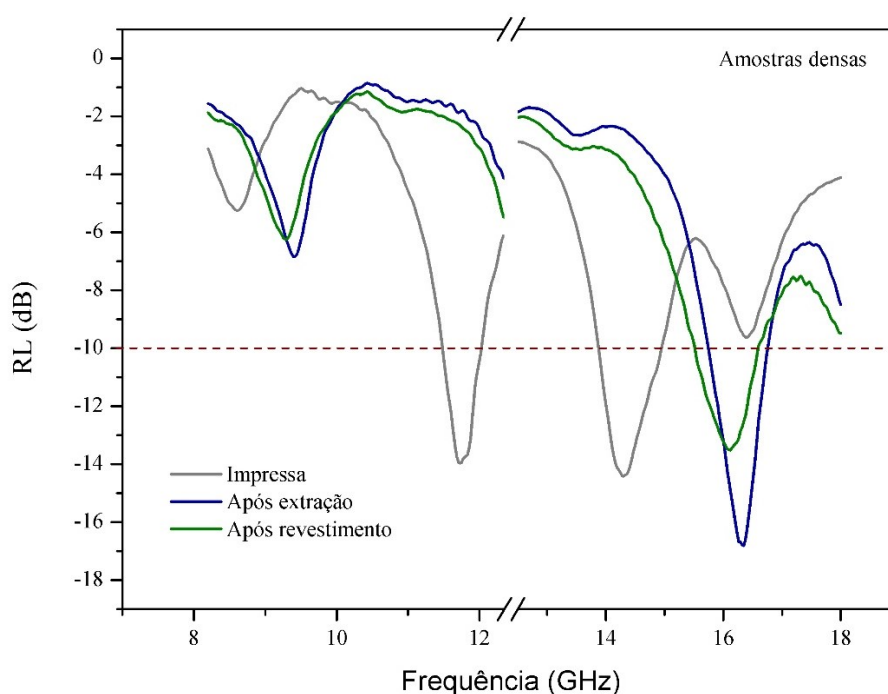


Figura 71: Curva de perda por reflexão em função das frequências das bandas X e Ku para amostras densas impressas, após extração do PVA e após revestimento (Elaborada pela autora).

No caso da amostra após extração, para frequências entre 15,74 GHz e 16,77 GHz a atenuação foi de até 96,9%, com valor mínimo de RL de -16,84 dB. Para a amostra revestida, para frequências entre 15,49 GHz e 16,57 GHz, a atenuação foi de até 90%, com valor mínimo de RL de -13,53 dB (FAEZ *et al.*, 2000; SCHMITZ *et al.*, 2023).

A Figura 72 apresenta as curvas de perda por reflexão, em função da frequência, para amostras com estrutura Honeycomb impressas, após a extração de PVA e após o revestimento com PANI. Observa-se que no caso das amostras impressas, os valores de RL se mantiveram sempre maiores do que -10 dB. Para a amostra revestida, entre 8,17 GHz e 8,33 GHz, a atenuação foi de até 90%, com RL mínimo de -11,21 dB. Os melhores resultados para essa condição foram obtidos pela amostra após a extração, que atingiu um valor mínimo de RL de -39,68 dB, representando uma atenuação média de 99,9%, isso entra as frequências de 8,20 GHz e 8,55 GHz (FAEZ *et al.*, 2000).

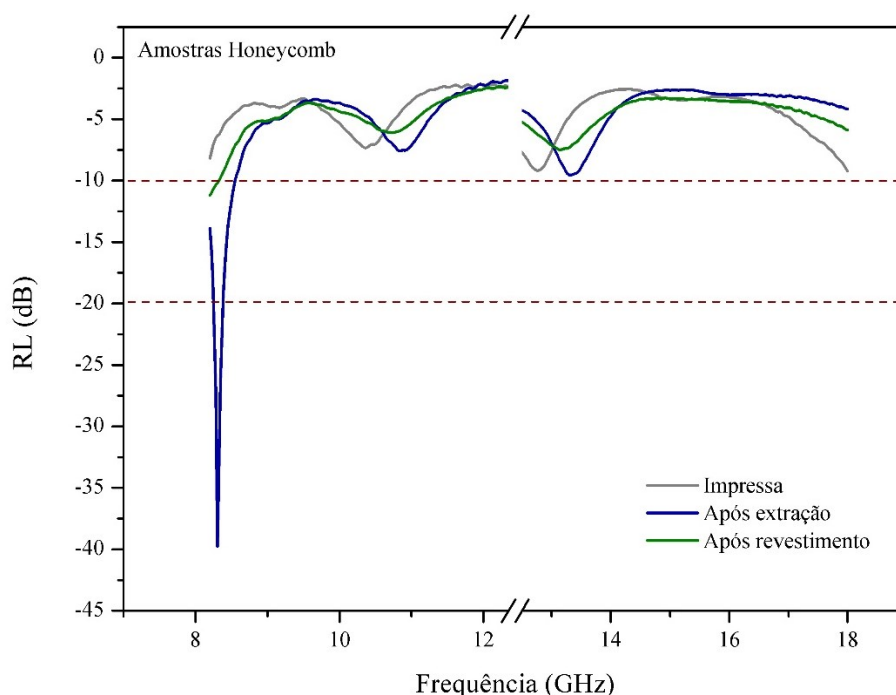


Figura 72: Curva de perda por reflexão em função das frequências das bandas X e Ku para amostras Honeycomb impressas, após extração do PVA e após revestimento (Elaborada pela autora).

Segundo a literatura, um bom material absorvedor de micro-ondas deve apresentar um valor mínimo de RL inferior a -10 dB (mais de 90% de atenuação) em uma ampla faixa de frequência (SCHMITZ *et al.*, 2023), o que foi obtido para as amostras densas nas três condições

testadas. Entre as condições densas, a condição após impressão demonstrou os melhores resultados, apresentando faixas mais amplas de frequência com valores reduzidos de RL.

A amostra após extração de PVA apresentou um RL mais baixo para frequências maiores, podendo estar relacionado ao fato do TPE ser à base de poliamida, polímero polar. As ondas eletromagnéticas podem interagir com polímeros polares orientando seu momento dipolar, chegando a um ponto em que os dipolos não conseguem retornar à sua posição original durante a alternância do campo, resultando assim em absorção de energia (SCHMITZ *et al.*, 2023). O revestimento com PANI não teve uma influência significativa nos resultados. Isso pode ser atribuído ao excesso de PANI presente nas amostras, conforme evidenciado pelas imagens de MEV. Esse excesso pode ter causado reflexão em vez de absorção das ondas eletromagnéticas.

No caso da estrutura Honeycomb (HC), os resultados obtidos não foram satisfatórios, o que pode ser atribuído à natureza aberta da estrutura em uma peça porosa. Essa configuração pode ter levado a uma maior dispersão das ondas eletromagnéticas, resultando em menor eficiência na absorção. Entre as amostras testadas, a que apresentou os melhores resultados foi a estrutura Honeycomb após a extração de PVA (com RL menor do que -20 dB), embora esses resultados tenham sido observados apenas em uma faixa estreita de frequências, entre 8,20 GHz e 8,55 GHz. Para aplicações comerciais, é fundamental que a blindagem eletromagnética atinja pelo menos -20 dB, o que corresponde a uma atenuação de 99% (KUESTER *et al.*, 2016). Este nível de desempenho garante uma proteção eficaz contra interferências eletromagnéticas, que é crucial em muitos setores, como telecomunicações, eletrônica de consumo e defesa.

Portanto, embora a estrutura Honeycomb com extração de PVA tenha mostrado algum potencial, é necessário um aprimoramento significativo para ampliar a faixa de frequências eficazes e aumentar o nível de atenuação. Investigações adicionais devem focar em otimizar a densidade e a configuração estrutural para melhorar a absorção e minimizar a dispersão das ondas eletromagnéticas. A consideração de outros materiais ou combinações que possam complementar a estrutura Honeycomb também pode ser uma abordagem viável para alcançar os requisitos de desempenho necessários para aplicações comerciais.

A eficiência de blindagem (EMI SE) tanto para amostras densas e Honeycomb não apresentaram resposta significativa de EMI SE em nenhum dos seus estados (Figuras 73 e 74).



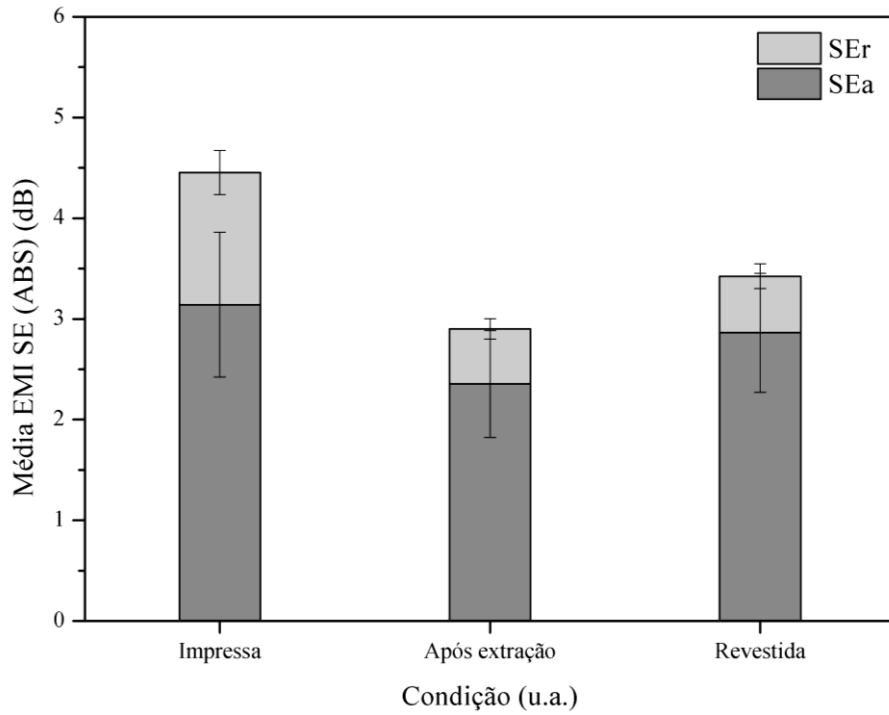


Figura 73: Eficiência de blindagem eletromagnética de amostras densas para as condições impressas, após extração de PVA e após revestimento com PANI pelos mecanismos de reflexão e de absorção (Elaborada pela autora).

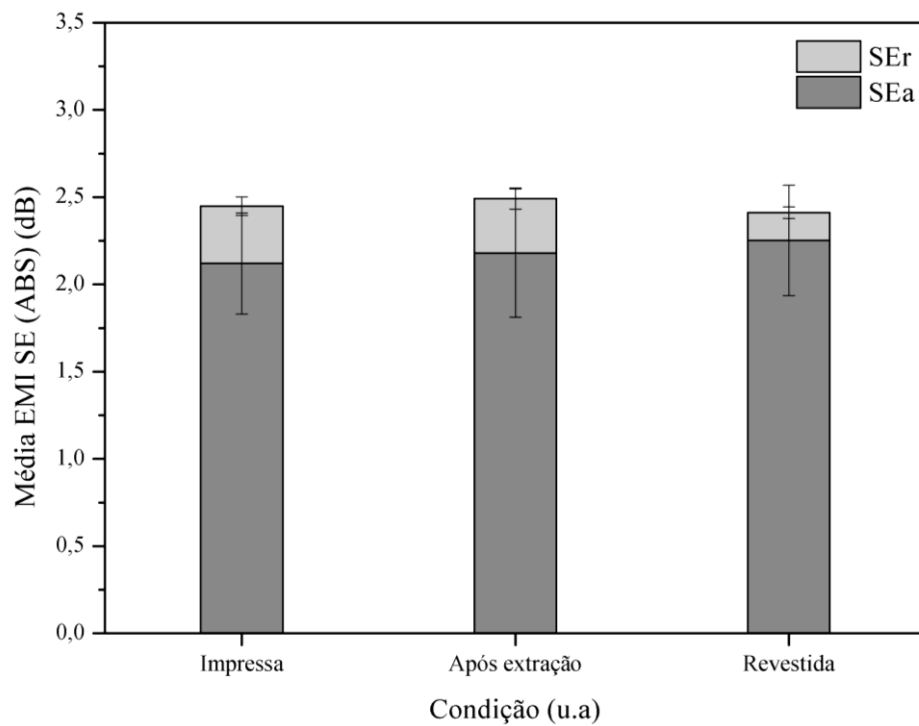


Figura 74: Eficiência de blindagem eletromagnética de amostras com estrutura Honeycomb para as condições impressas, após extração de PVA e após revestimento com PANI pelos mecanismos de reflexão e de absorção (Elaborada pela autora).

Verificou-se que o SEa exibiu valores inferiores a -3,2 dB, enquanto o SEr apresentou valores inferiores a -1 dB, estando significativamente abaixo do critério mínimo de desempenho, que seria -20 dB. Este resultado indica que o principal mecanismo responsável pelo desempenho de blindagem do material em estudo é a reflexão. É relevante destacar que, nas respostas de EMI SE, o mecanismo de absorção (SEa) é predominante quando comparado ao mecanismo de reflexão (SEr). A blindagem por reflexão é dependente da condutividade elétrica do material, sendo mais efetiva no caso de materiais com condutividade elétrica elevada ( $10^4$  a  $10^6$  S/cm). Por outro lado, a blindagem por absorção é atribuída à interação da onda com os dipolos elétricos e magnéticos do material. Portanto, no caso dos polímeros condutores, é comum que a maior parte da eficiência de blindagem seja dada pelo mecanismo de absorção (KNAPP *et al.*, 2014; TONG, 2016).

#### 4.3.2 Sensores químicos

Sensores eletroquímicos baseados em PANI transformam a interação química do material sensível com o analito em um sinal elétrico, que pode ser mensurado por dispositivos eletrônicos e registrado através de um computador. Conforme descrito no quarto ponto da seção 2.2.5.1, quando a PANI entra em contato com  $\text{NH}_3$  as ligações entre os átomos de hidrogênio e nitrogênio são quebradas, permitindo que o nitrogênio da molécula de amônia estabeleça uma ligação com o orbital livre do próton dopante ( $\text{H}^+$ ). Como resultado, ocorre a desprotonação dos átomos de nitrogênio da PANI, levando ao desaparecimento dos portadores de carga (polarons) e aumentando a resistência elétrica. Como esse processo é reversível, a PANI pode voltar a ser protonada, diminuindo assim a resistência elétrica (NICOLAS *et al.*, 2003; WONG *et al.*, 2020).

Para testar a resposta dos dispositivos fabricados perante o gás  $\text{NH}_3$  e verificar sua relação com resultados da literatura, foram realizadas as impressões das oito condições apresentadas pelo Método Taguchi, conforme ilustrado na Tabela 15 da seção Metodologia. Nos testes de sensibilidade dos dispositivos revestidos com PANI ao gás em estudo, a corrente elétrica foi monitorada em função do tempo durante a exposição. A tensão foi mantida constante em 2V, a temperatura em torno de  $25^\circ\text{C}$  e a umidade relativa em torno de 46%. O gás de  $\text{NH}_3$  foi deixado agir sobre o dispositivo por 200 segundos e, em seguida, o dispositivo permaneceu em contato com o ar por mais 200 segundos, completando-se assim três ciclos para cada condição testada.

Antes de prosseguir com os testes envolvendo os dispositivos revestidos com PANI, foi realizado um teste preliminar em uma das condições ( $C_2$ ), após a extração e sem revestimento, com o intuito de descartar a possibilidade de interação do material de base com o  $NH_3$ . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 75. Essa etapa prévia é fundamental para garantir que quaisquer variações observadas nos testes subsequentes sejam atribuíveis ao revestimento de PANI.

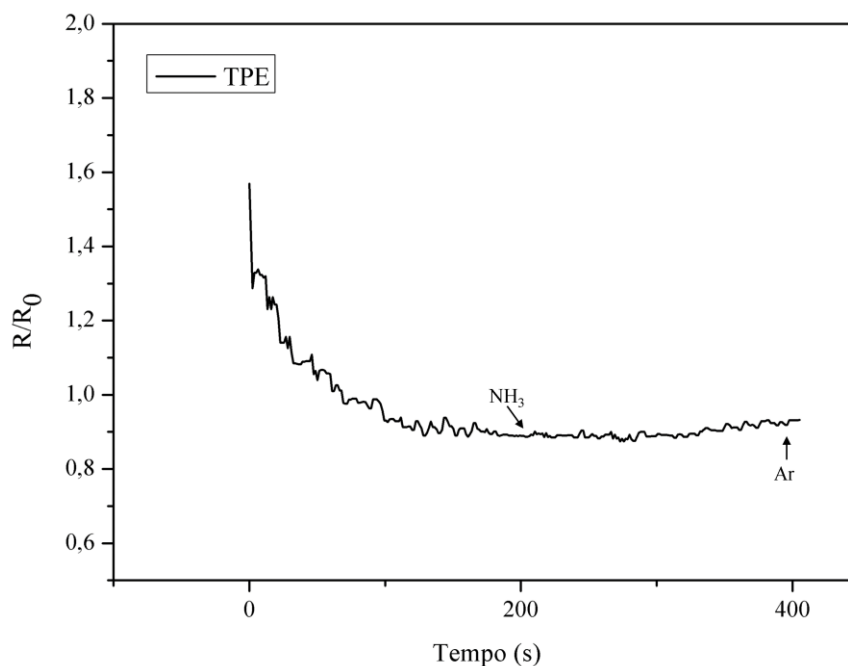


Figura 75: Resposta do dispositivo sensorial, sem revestimento, perante o gás  $NH_3$  (Elaborada pela autora).

A análise dos gráficos obtidos para todas as condições experimentais, Figura 76, indica a sensibilidade dos dispositivos ao gás  $NH_3$ . É perceptível que as condições  $C_1$  e  $C_2$  demonstraram as respostas mais elevadas, o que era esperado para amostras com menor percentual de preenchimento e menor espessura, características que facilitam a difusão do gás (GODBOLE *et al.*, 2017; GROSS *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2022).

Os resultados de resistência elétrica inicial ( $R_0$ ), resistência máxima alcançada pelo dispositivo quando entra em contato com o gás em estudo ( $R_M$ ) e sensibilidade ( $S$ ) para cada uma das condições experimentais (Tabela 6) e para cada ciclo são apresentados na Tabela 23.

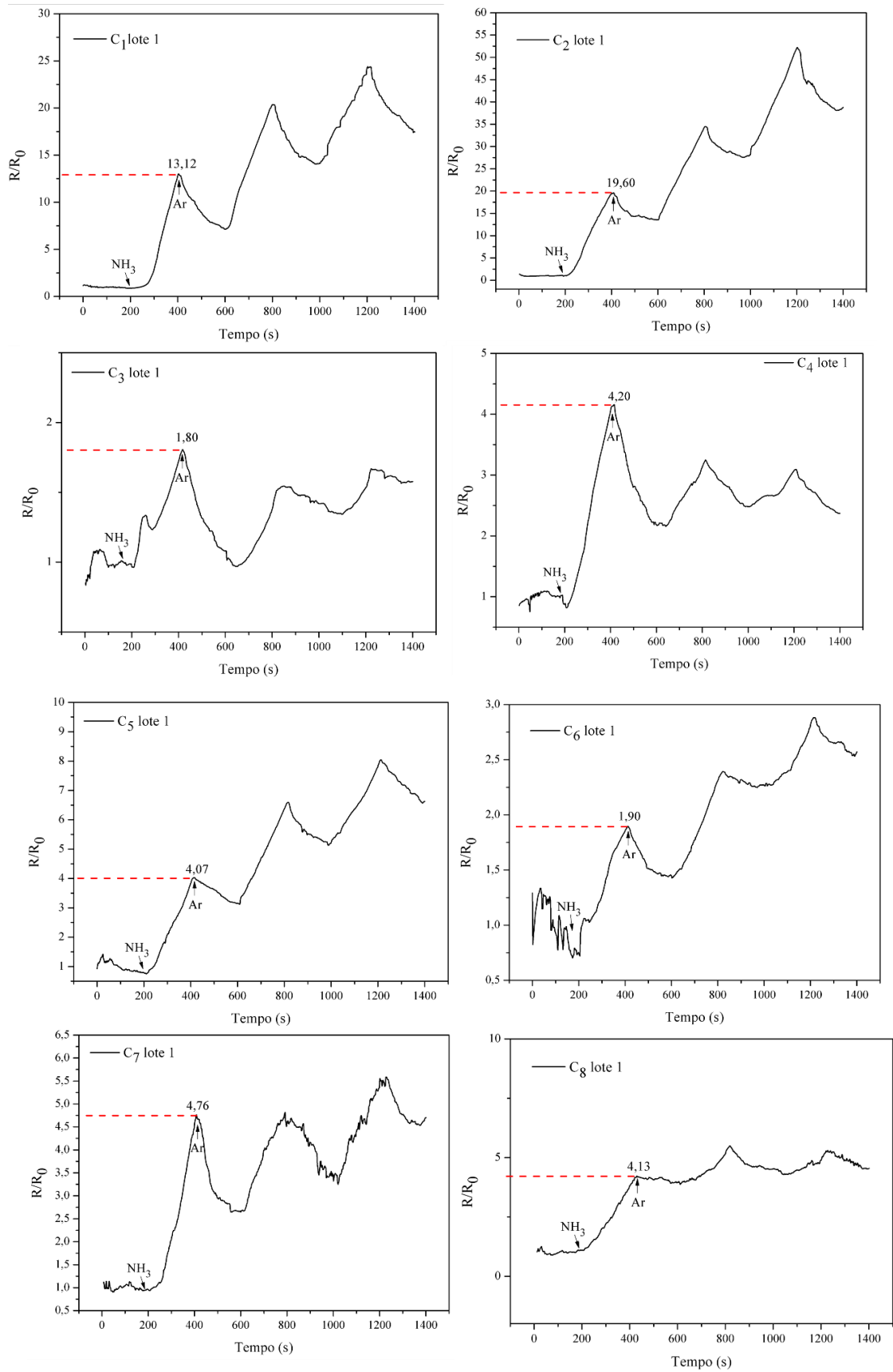


Figura 76: Resposta dos dispositivos sensoriais às oito condições fornecidas pelo método Taguchi (Elaborada pela autora).

Tabela 23: Parâmetros principais de resposta para as oito condições estudadas perante a interação com NH<sub>3</sub>.

Condição	1° Ciclo			2° Ciclo			3° Ciclo		
	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>M</sub> (Ω)	S	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>M</sub> (Ω)	S	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>M</sub> (Ω)	S
1	0,99	12,99	13,12	9,21	20,36	2,21	16,03	24,38	1,52
2	1,00	19,60	19,60	15,02	34,48	2,29	29,62	52,19	1,76
3	1,00	1,80	1,80	1,32	1,54	1,17	1,48	1,67	1,13
4	0,99	4,16	4,20	2,91	3,25	2,11	2,79	3,09	1,11
5	0,99	4,03	4,07	3,55	6,59	1,86	5,61	8,05	1,43
6	1,00	1,90	1,90	1,57	2,39	1,52	2,30	2,88	1,25
7	1,00	4,76	4,76	3,24	4,81	1,48	4,01	5,58	1,39
8	1,02	4,21	4,13	4,08	5,49	1,35	4,66	5,29	1,13

Para identificar os efeitos dos fatores avaliados (Espessura da camada (E<sub>c</sub>), Percentual de preenchimento (P<sub>p</sub>), Espessura da peça (E<sub>p</sub>), Multiplicador de extrusão (M<sub>e</sub>) e Tipo de preenchimento (T<sub>p</sub>)) sobre a variação na sensibilidade apresentada pelos dispositivos sensoriais, foram utilizados os conceitos da análise de variância (ANOVA) (Tabela 24).

Tabela 24: Análise da variância para a sensibilidade dos dispositivos sensoriais ( $\alpha=95\%$ ).

Fatores	Anova				
	GI	SQ	QM	F	P
E <sub>c</sub>	1	70,03	70,03	27,72	0,034
P <sub>p</sub>	1	69,44	69,44	27,49	0,035
E <sub>p</sub>	1	109,45	109,45	43,32	0,022
M <sub>e</sub>	1	4,79	4,79	1,90	0,30
T <sub>p</sub>	1	16,96	16,96	6,72	0,12
<i>Erro</i>	2	5,05	2,53		
<i>Total</i>	7	275,73			

Através da ANOVA, constatou-se que, estatisticamente, a espessura de camada, o percentual de preenchimento e a espessura da peça mostraram ser fatores significativos, apresentando valores de p menores que 0,05. Portanto, dois desses parâmetros serão estudados em detalhe em experimentos posteriores. A espessura da peça, em especial, mesmo sendo um parâmetro significativo, será mantida fixa em 0,15 mm. Quando ajustada em 0,35 mm, as peças apresentaram delaminação entre camadas durante o processo de extração do PVA, enquanto a 0,15 mm esse efeito não aconteceu e o crescimento do pescoço foi mais eficiente.

Conseqüentemente, a resposta sensorial dos dispositivos será analisada em relação à variação da espessura da peça (conforme especificado na Tabela 7) e à variação do percentual de preenchimento (conforme indicado na Tabela 8). É importante destacar que, em ambos os estudos, a velocidade de extrusão foi mantida constante em 40 mm/s, a temperatura de extrusão

permaneceu em 235°C, a temperatura da base foi mantida em 70°C, a espessura de camada em 0,15 mm, o percentual de preenchimento em 50%, o multiplicador de extrusão em 1 mm e o padrão de preenchimento utilizado foi o *gyroid*. Esses valores foram selecionados com base nas amostras que demonstraram melhor sensibilidade.

### (1) Estudo com a variação da espessura da peça

Como mencionado na terceira etapa da metodologia, a sensibilidade dos dispositivos foi avaliada variando a espessura da peça entre 1 e 4 mm (E1 - espessura da peça de 1mm, E2 - espessura da peça de 2mm, E3 - espessura da peça de 3mm e E4 - espessura da peça de 4mm). A Tabela 16 da metodologia apresenta os parâmetros de impressão utilizados para este estudo.

Os resultados de sensibilidade para as quatro condições analisadas encontram-se apresentados na Figura 77. Os valores de  $R_0$ ,  $R_M$  e  $S$  para cada condição e para cada ciclo estão apresentados na Tabela 25.

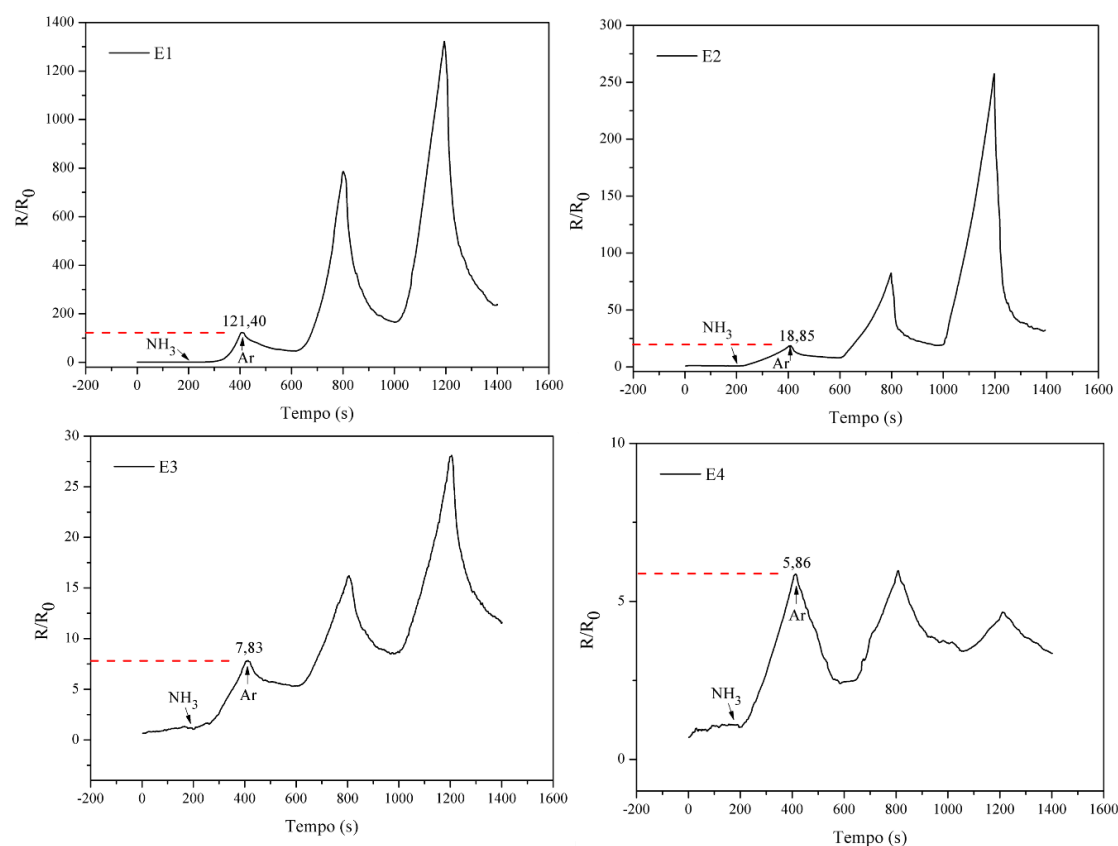


Figura 77: Resposta sensorial para o estudo da variação de espessura (E1- 1mm, E2- 2mm, E3- 3mm e E4- 4mm) (Elaborada pela autora).

Tabela 25: Parâmetros principais de resposta para as condições de espessura estudadas perante a interação com NH<sub>3</sub>.

Condição	1° Ciclo			2° Ciclo			3° Ciclo		
	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>M</sub> (Ω)	S	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>M</sub> (Ω)	S	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>M</sub> (Ω)	S
E <sub>1</sub>	1,01	122,61	121,40	69,94	785,89	11,24	303,75	1321,41	4,35
E <sub>2</sub>	0,99	18,66	18,85	10,00	82,24	8,22	26,93	257,45	9,56
E <sub>3</sub>	1,00	7,83	7,83	5,92	16,21	2,74	10,31	28,11	2,73
E <sub>4</sub>	1,00	5,86	5,86	3,72	5,97	1,60	4,35	4,66	1,07

Todas as condições mostraram-se sensíveis ao contato com o NH<sub>3</sub>, apresentando valores consideráveis de sensibilidade ciclo após ciclo. Na Figura 77 observa-se que à medida que aumenta a espessura do dispositivo sensorial, ocorre uma redução na sensibilidade ao NH<sub>3</sub>. Isso ocorre porque, com uma espessura maior, as moléculas de gás precisam percorrer uma distância maior através do material do dispositivo para alcançar as regiões de detecção. Esse fator resulta em uma maior barreira à difusão do gás, retardando a resposta do dispositivo e diminuindo sua sensibilidade. Esses resultados encontram-se em concordância com os apresentados na literatura, os quais apresentam que, a sensibilidade diminui com o aumento da espessura do dispositivo de detecção (GODBOLE *et al.*, 2017; GROSS *et al.*, 2012).

## (2) Estudo com a variação do percentual de preenchimento

Os resultados de sensibilidade para as quatro condições analisadas (20, 30, 40 e 50% de preenchimento) estão apresentados na Figura 78 e os resultados de R<sub>0</sub>, R<sub>M</sub> e S para cada condição e para cada ciclo são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26: Parâmetros principais de resposta para as condições de percentual de preenchimento estudadas perante a interação com NH<sub>3</sub>.

Condição	1° Ciclo			2° Ciclo			3° Ciclo		
	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>M</sub> (Ω)	S	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>M</sub> (Ω)	S	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>M</sub> (Ω)	S
P <sub>1</sub>	1,00	152,59	152,59	58,42	774,92	13,26	169,45	1327,50	7,83
P <sub>2</sub>	1,00	34,68	34,68	23,51	57,18	2,43	38,78	80,90	2,09
P <sub>3</sub>	1,00	14,39	14,39	7,90	39,89	5,05	17,88	82,04	4,59
P <sub>4</sub>	1,00	7,47	7,47	5,82	9,23	1,58	6,93	8,90	1,28

Pode-se observar na Figura 78 que um menor percentual de preenchimento resulta em uma maior sensibilidade. Esse fenômeno ocorre porque um menor percentual de preenchimento implica em uma maior quantidade de espaço vazio no plano das camadas, perpetuando-se no volume em Z, o que permite uma maior exposição da superfície do sensor às moléculas de gás.

Isso aumenta a probabilidade de interação com as regiões de detecção e a difusão do gás, resultando em uma resposta mais rápida e intensa do sensor, o que conseqüentemente leva a uma maior sensibilidade ( KIM *et al.*, 2022).

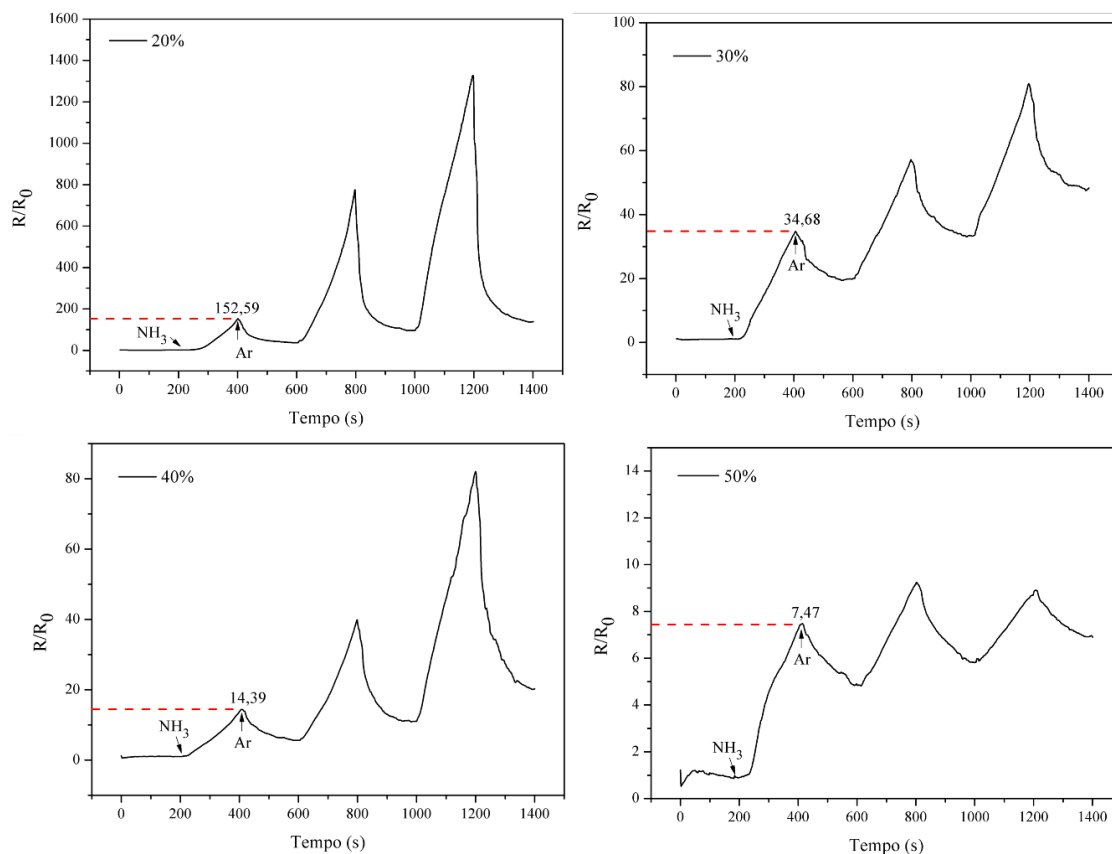


Figura 78: Resposta sensorial para o estudo da variação do percentual de preenchimento (20, 30, 40 e 50%) (Elaborada pela autora).

Dessa forma, constatou-se que tanto a alteração do percentual de preenchimento quanto a variação na espessura da camada resultaram em mudanças significativas na resposta sensorial do dispositivo. Em particular, as amostras com menor percentual de preenchimento e menor espessura de camada apresentaram resultados superiores em termos de sensibilidade.

Esses resultados podem ser explicados pelo aumento da área de superfície específica e pela maior porosidade nas amostras com menor preenchimento e espessura. A maior porosidade facilita a difusão dos gases dentro do material, melhorando a interação com os sítios ativo e, conseqüentemente, a sensibilidade.



#### 4.3.2.1 Variação da concentração de PANI

Outro estudo realizado nos dispositivos sensoriais foi a variação da razão molar oxidante/monômero, inicialmente estabelecida em 2:1 e, nesse teste, ajustada para 2:0,5. Min-Rui Chia *et al.* (2022), investigaram a variação de PANI na matriz de amido e sua implicação na sensibilidade do dispositivo sensorial em relação ao gás NH<sub>3</sub>. Os resultados indicaram que, à medida que a composição de PANI aumenta na matriz de amido, há um maior número de sítios de nitrogênio disponíveis para a adsorção de amônia na PANI. Com o aumento das interações entre a amônia e a PANI, mais sais de esmeraldina são convertidos em bases de esmeraldina, resultando em mudanças de cor mais intensas e proporcionando ao sensor uma maior sensibilidade. No entanto, para a amostra de amido/PANI com 0,5% de PANI (maior valor testado), a composição de PANI era excessivamente alta, de modo que alguns dos sítios não foram adsorvidos pela amônia. Em outras palavras, enquanto alguns dos sais de esmeraldina no amido/PANI 0,5% foram convertidos em bases de esmeraldina, o excesso de sais de esmeraldina permaneceu. Após a exposição à solução de amônia, o filme de amido/PANI 0,5% retém alguns sais de esmeraldina verdes, tornando a mudança de cor menos evidente e, portanto, reduzindo a sensibilidade do sensor (CHIA *et al.*, 2022).

Diante disso, passou-se a estudar o efeito da variação na concentração de PANI na sensibilidade dos dispositivos. Os resultados dos testes estão apresentados na Figura 79 e os valores de R<sub>0</sub>, R<sub>M</sub> e S para cada uma das condições experimentais (Tabela 6) e para cada ciclo, ao reduzirmos a concentração do monômero, são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27: Parâmetros principais de resposta para as oito condições estudadas perante a interação com NH<sub>3</sub>.

Condição	1° Ciclo			2° Ciclo			3° Ciclo		
	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>M</sub> (Ω)	S	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>M</sub> (Ω)	S	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>M</sub> (Ω)	S
1	1,00	63,05	63,05	23,82	228,31	9,58	62,26	279,89	4,49
2	1,00	90,63	90,63	23,00	285,57	12,42	48,14	465,41	9,67
3	1,00	3,58	3,58	3,62	5,68	1,57	5,04	6,90	1,37
4	1,00	11,46	11,46	9,25	16,54	1,79	13,17	18,82	1,43
5	1,00	9,56	9,56	6,64	16,15	2,43	10,64	21,72	2,04
6	1,00	5,45	5,45	4,96	10,22	2,06	8,38	13,26	1,58
7	1,00	64,14	64,14	20,96	168,12	8,02	65,93	279,89	4,24
8	1,00	29,20	29,20	23,35	62,40	2,67	43,84	69,96	1,59

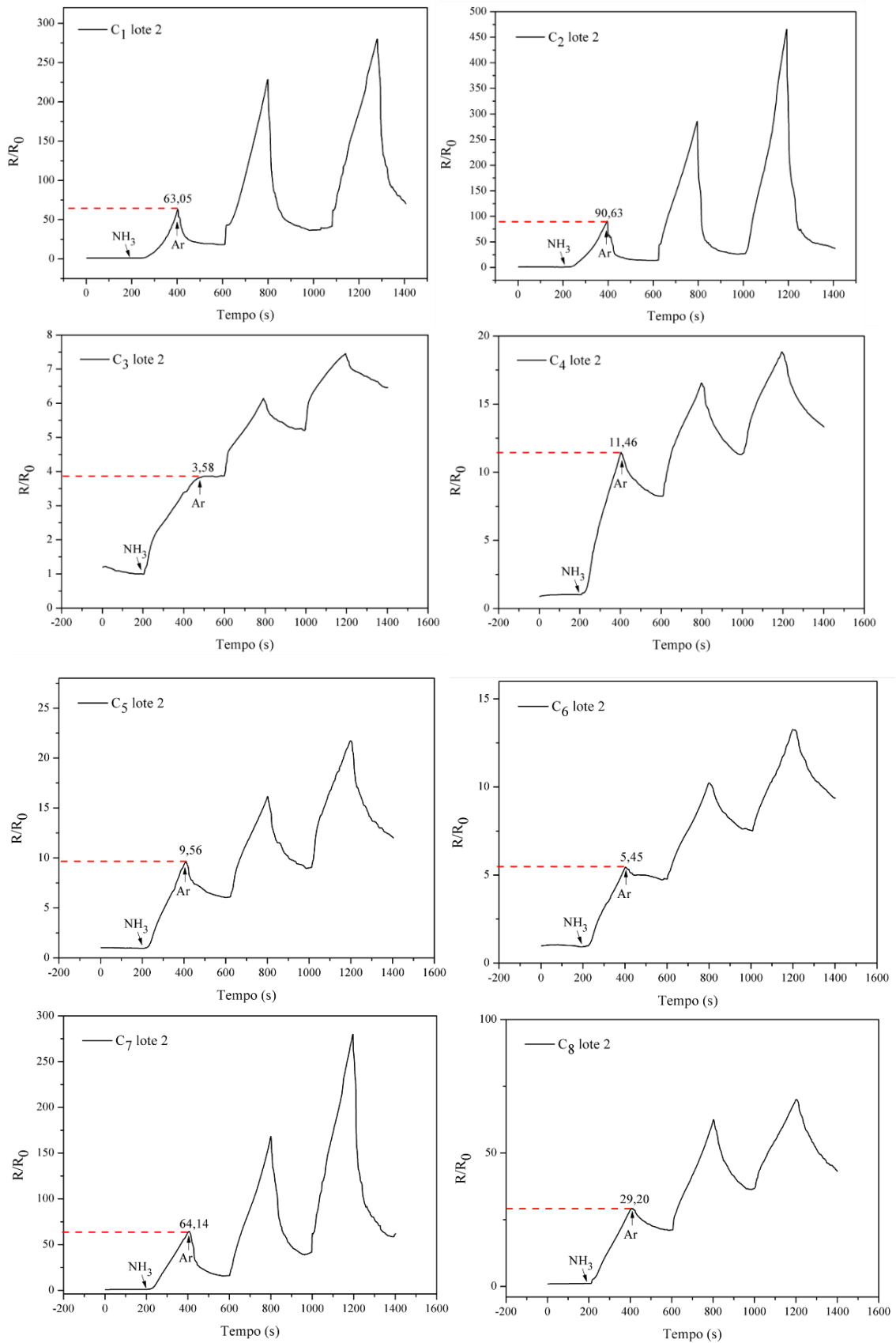


Figura 79: Resposta dos dispositivos sensoriais para as oito condições dadas pelo Taguchi para metade da PANI (Elaborada pela autora).

Reduzindo a concentração de PANI, todas as oito condições demonstraram uma maior sensibilidade em relação ao gás NH<sub>3</sub> quando comparadas à condição anterior. Esse fenômeno pode ser atribuído a que redução da concentração de PANI resulta em uma melhor distribuição da PANI no dispositivo que está sendo revestido, o que facilita a difusão do gás.

Para identificar os efeitos dos fatores avaliados sobre a variação na sensibilidade apresentada, foram utilizados os conceitos da análise de variância (ANOVA) (Tabela 28). Através da ANOVA, constatou-se que, estatisticamente, para o caso apresentado, somente a espessura da peça mostrou-se significativa para a variação da sensibilidade, apresentando  $p < 0,05$ . Esse comportamento mostra que, independentemente da concentração de PANI, o efeito do projeto do volume 3D bruto permanece como o único parâmetro significativo e, portanto, essencial para o desenvolvimento de sensores porosos impressos revestidos.

Tabela 28: Análise da variância para a sensibilidade dos dispositivos sensoriais com metade da concentração do monômero.

Fatores	Anova				
	GI	SQ	QM	F	P
E <sub>c</sub>	1	455,72	455,72	2,72	0,24
P <sub>p</sub>	1	454,81	454,81	2,72	0,24
E <sub>p</sub>	1	5885,04	5885,04	35,18	0,03
M <sub>e</sub>	1	1,62	1,62	0,01	0,93
T <sub>p</sub>	1	693,78	693,78	4,15	0,18
<i>Erro</i>	2	334,55	167,27		
<i>Total</i>	7	7825,52			

A Figura 80 apresenta a comparação da massa de PANI que foi incorporada para peças da mesma condição (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), variando a quantidade de Anilina utilizada no processo de polimerização oxidativa *in situ*. Para o Lote 1 a razão molar de oxidante para monómero foi fixada em 2:1 e para o Lote 2 em 2:0,5.

Observa-se que quando a amostra é submetida ao processo de revestimento com menor quantidade de Anilina, apresenta um maior percentual de PANI incorporado.

As Figuras 81 e 82 apresentam as micrografias da superfície e da fratura criogênica para a amostra na condição C<sub>2</sub>, tanto do Lote 1 quanto do Lote 2, respectivamente. Observa-se que, no caso da superfície (Figura 81), na amostra do Lote 1 o revestimento cobre inteiramente a estrutura, o que resulta em uma diminuição da porosidade. Em contrapartida, na amostra do Lote 2, a superfície ainda revela a presença dos fios da estrutura porosa, indicando que o revestimento superficial não é tão denso quanto no Lote 1. Essa diferença na porosidade entre os dois lotes

demonstra que a quantidade de anilina utilizada no processo de polimerização, afeta a distribuição e a quantidade de PANI incorporadas na amostra.

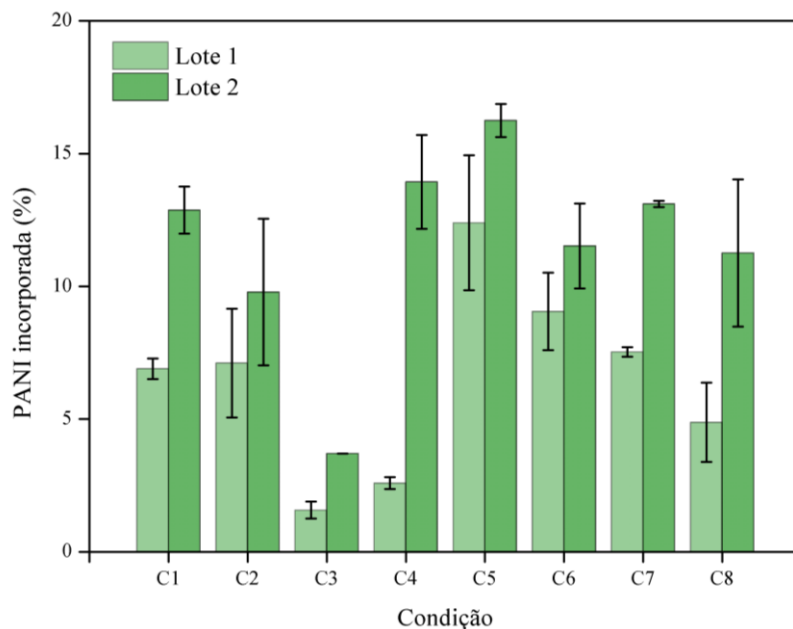


Figura 80: Massa incorporada de PANI para os dispositivos revestidos (Lote 1: razão molar de oxidante para monômero foi fixada em 2:1, Lote 2: razão molar de oxidante para monômero foi fixada em 2:0,5) (Elaborada pela autora).

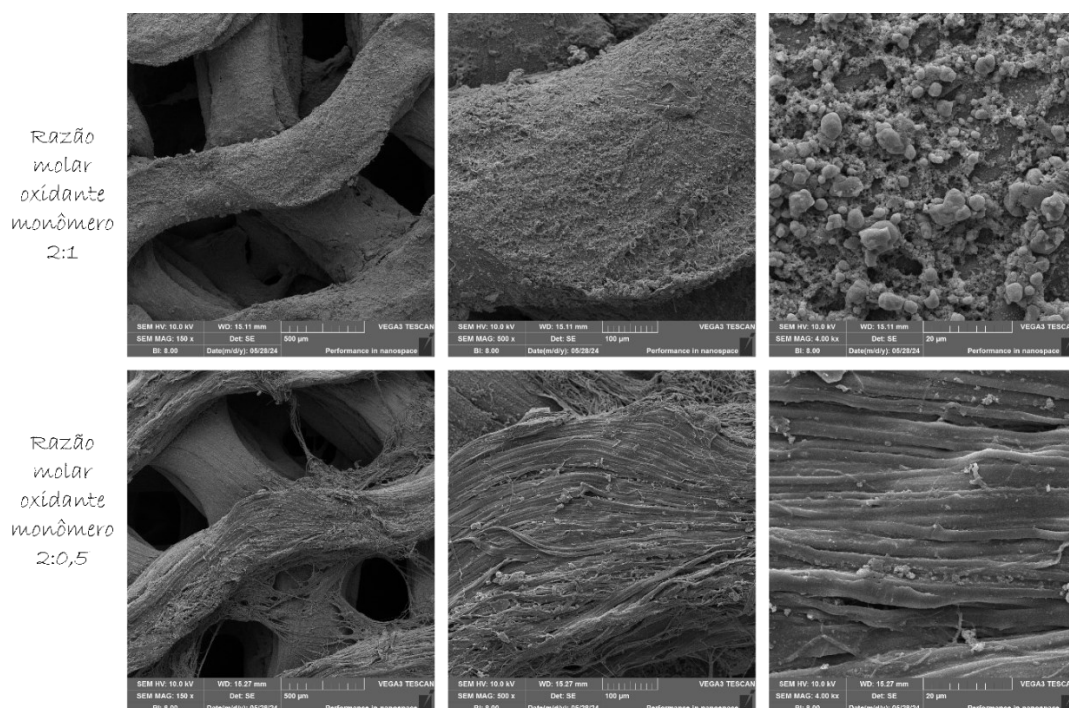


Figura 81: Micrografias da superfície das amostras revestidas com PANI para o estudo da variação da quantidade de Anilina no processo de polimerização oxidativa *in situ*. (Elaborada pela autora).

Para o caso da fratura criogênica, conforme ilustrado na Figura 82, observa-se um efeito contrário ao da superfície. Quando a quantidade de anilina no processo de polimerização é menor, a quantidade de PANI incorporada ao interior da peça aumenta. Esse fenômeno pode ser explicado pelo mecanismo de difusão e penetração da anilina nas estruturas porosas. Com uma menor quantidade de anilina, a solução de polimerização é menos saturada, permitindo uma penetração mais profunda e uniforme da anilina nas camadas internas da peça. Conseqüentemente, a polimerização ocorre de maneira mais eficaz dentro da estrutura, resultando em uma maior quantidade de PANI incorporada nas regiões internas.

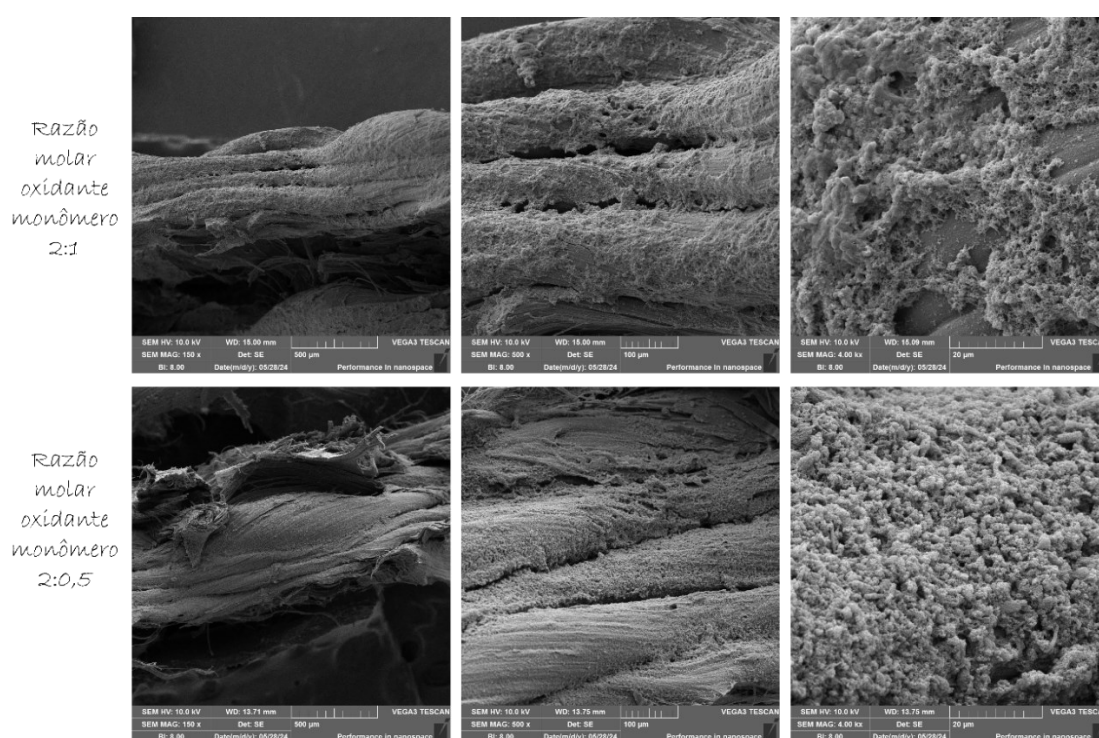


Figura 82: Micrografias da fratura criogênica das amostras revestidas com PANI para o estudo da variação da quantidade de Anilina no processo de polimerização oxidativa *in situ*. (Elaborada pela autora).

Além disso, a menor concentração de anilina pode favorecer a formação de uma rede mais fina e uniforme de PANI, que se distribui de maneira mais eficiente através da matriz porosa. Essa distribuição homogênea de PANI contribui para o aumento da quantidade de polímero condutor nas regiões internas, o que pode melhorar a sensibilidade do sensor, como observado na Figura 79.

Para determinar a concentração de PANI que aumenta a resposta do dispositivo quando a matriz polimérica é TPE, será necessário realizar futuramente uma varredura abrangente de

diversas concentrações. Esta análise permitirá identificar a proporção ideal de PANI que maximiza a sensibilidade e a eficácia do sensor.

Outro ponto importante é que, além da presença da PANI, a estrutura porosa do material também contribui para um aumento da sensibilidade. Para amostras porosas, mesmo com menor concentração de PANI, já foram reportadas sensibilidades maiores. No caso de membranas eletrofiadas de PMMA (poli(metilmacrilato))/PANI, a variação da resistência elétrica foi de quatro ordens de grandeza (JAIME, 2020), demonstrando que a estrutura porosa, facilitadora da difusão do gás, possui uma importância significativa no desempenho de sensores gasosos.

Outro ponto a ser destacado é o tempo de recuperação do dispositivo, ou seja, o intervalo necessário para que ele retorne ao seu valor de resistência inicial, anterior ao contato com o gás. Para sistemas sensoriais à base de PANI na detecção de  $\text{NH}_3$ , o tempo necessário para que ocorra a protonação tipicamente varia entre 1 e 10 minutos (WONG *et al.*, 2020). No caso do ensaio realizado, aguardou-se 200 segundos antes de expor novamente o dispositivo ao gás. Foi constatado, conforme registrado nas tabelas, que, embora houvesse uma diminuição no valor da resistência, não se alcançou novamente o valor inicial. Um possível motivo para isso pode ser a saturação do dispositivo sensorial. Com o arranjo experimental utilizado atualmente, não conseguiu-se mensurar a concentração de  $\text{NH}_3$  que entra em contato com o material sensitivo. De acordo com a literatura, as concentrações testadas variam entre 1 e 1000 ppm (WONG *et al.*, 2020), provavelmente bem inferiores à quantidade utilizada neste estudo.

Finalmente, o limite de detecção do dispositivo não pôde ser avaliado, principalmente devido às limitações do equipamento disponível para a realização das medições. Para determinar a concentração mínima que poderia ser detectada, seria necessária uma câmara fechada capaz de introduzir o gás na forma de vapor em pequenas quantidades e mensurar a quantidade de ppm que está entrando em contato com o material sensitivo. Dessa forma, seria possível realizar um estudo da sensibilidade do sensor em relação à variação da concentração de  $\text{NH}_3$  que entra em contato com a amostra.

### **4.3.3 Conclusões da terceira etapa**

Os testes de blindagem eletromagnética realizados avaliaram a eficiência de blindagem (EMI SE) e a perda por reflexão (RL) em amostras impressas, após a extração de PVA e após revestimento com PANI, em estruturas densas e com preenchimento tipo Honeycomb (HC). Para

o caso das amostras densas, todas as condições apresentaram faixas de frequência onde o RL foi inferior a -10 dB, conforme os critérios estabelecidos pela literatura para bons materiais absorvedores de micro-ondas. A estrutura HC obteve os melhores resultados no caso da amostra após extração de PVA, alcançando valores mínimos de RL de -39,68 dB para a frequência entre 8,20 GHz e 8,55 GHz, resultando em uma atenuação média de 99,9%.

No entanto, os valores de EMI SE para todas as amostras foram baixos, com SEa e SEr abaixo dos critérios mínimos de desempenho (-3,2 dB e -1 dB, respectivamente). Sendo assim, foi determinado que a principal influência sofrida no caso da blindagem dos componentes revestidos é a perda por reflexão.

Os testes de sensibilidade dos dispositivos sensoriais revestidos com PANI revelaram que todos os dispositivos fabricados foram sensíveis ao gás em estudo ( $\text{NH}_3$ ). Dispositivos com menor espessura e menor percentual de preenchimento demonstraram maior sensibilidade ao gás  $\text{NH}_3$ , devido à melhor difusão do gás. Adicionalmente, a redução da concentração de PANI resultou em uma distribuição mais uniforme do polímero, melhorando a sensibilidade dos sensores. A análise das micrografias confirmou que a menor quantidade de anilina favorece a penetração mais profunda do polímero nas estruturas porosas, aumentando a quantidade de PANI incorporada nas regiões internas da peça.

O estudo também destacou a importância da estrutura porosa no desempenho dos dispositivos sensoriais, corroborando que a difusão facilitada do gás em estruturas porosas contribui significativamente para a sensibilidade do dispositivo. No entanto, limitações no equipamento e no controle da concentração de  $\text{NH}_3$  impediram uma avaliação completa do limite de detecção e do tempo de recuperação do dispositivo, sugerindo a necessidade de equipamentos mais avançados para estudos futuros.





## 5 CONCLUSÃO

Antes de iniciar o processo de Impressão 3D é crucial entender as propriedades físico-químicas, reológicas e mecânicas do material a ser utilizado. Esse conhecimento prévio possibilita não apenas uma impressão eficiente, mas também a fabricação de estruturas que atendam de forma adequada às necessidades específicas da aplicação desejada. Ao compreender as características do material, como sua viscosidade, temperatura de processamento e resistência mecânica, os parâmetros de impressão podem ser ajustados de forma precisa.

Filamentos parcialmente solúveis foram introduzidos na Impressão 3D na busca de aprimorar a versatilidade e a funcionalidade das peças impressas, especialmente no contexto da porosidade em diferentes níveis. Esta porosidade pode ser inerente ao processo, induzidas por parâmetros específicos ou inseridas no interior do filamento depositado mediante a extração de parcelas solúveis de material. Essa porosidade proporciona uma ampla gama de aplicações, por exemplo, na fabricação de sensores. A porosidade em níveis variados pode influenciar diretamente na sensibilidade e na capacidade de detecção do dispositivo, permitindo a interação eficaz com o analito a ser estudado. Além disso, a porosidade pode ser explorada na fabricação de dispositivos para blindagem eletromagnética, onde a presença de espaços vazios distribuídos pode levar à absorção e dissipação de energia.

Por outro lado, a utilização de polianilina como revestimento via polimerização oxidativa *in situ* oferece uma oportunidade adicional para melhorar o desempenho dessas peças porosas. Com o processo de polimerização, são conferidas propriedades eletro-responsivas aos objetos fabricados, permitindo que eles respondam a estímulos elétricos e magnéticos. Essa funcionalidade é especialmente útil em aplicações onde a detecção e a resposta a mudanças ambientais são necessárias, como em sensores de temperatura, umidade, gás e pH. Assim, a combinação de Impressão 3D por extrusão com filamentos parcialmente solúveis, porosidade controlada e revestimento com polianilina oferece uma nova alternativa para a fabricação de dispositivos eletro-responsivos adaptáveis para uma variedade de aplicações industriais e tecnológicas.

A pesquisa conduzida nesta tese teve como objetivo principal o desenvolvimento de peças com porosidade controlada e revestidas com polianilina para serem aplicadas em dispositivos eletro-responsivos. Para alcançar esse objetivo, o trabalho foi dividido em três etapas: (i) caracterização do material de base a ser utilizado no processo de Fabricação por

Filamento Fundido (FFF), (ii) caracterização dos corpos de prova (impressos, após extração de PVA e revestidos com PANI) e (iii) aplicação dos protótipos revestidos em blindagem eletromagnética e dispositivos sensoriais.

As considerações finais desta tese podem ser resumidas nas respostas aos objetivos específicos:

- a) O processo de extração do PVA foi minuciosamente investigado e os resultados indicaram que a extração através de ultrassom se destacou como o método mais eficiente. Esta constatação se baseou em dois principais indicadores: a maior perda de massa observada durante a extração e o tempo reduzido necessário para atingir esse resultado.
- b) Foram realizadas análises das propriedades do filamento comercial Gel-Lay™, o qual não havia sido previamente caracterizado na literatura. Durante esse processo, identificou-se que o filamento consiste em uma mistura de PVA com TPE de amida. Além disso, verificou-se que a blenda que compõe o filamento é imiscível, constatação esta corroborada por meio de análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise dinâmico-mecânica (DMA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Esses resultados fornecem uma compreensão mais completa da composição e da estrutura do filamento, o que é fundamental para o desenvolvimento de processos de Impressão 3D precisos e eficazes. Adicionalmente, observou-se que o valor do módulo de perda do material é suficiente para permitir sua utilização como um êmbolo durante o processo de impressão, resultando na fabricação de peças com boa integridade estrutural. Essa integridade pode ser avaliada em termos das propriedades mecânicas das peças impressas. Destaca-se ainda que o valor da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material foi determinado como 40,56 °C, um valor relativamente baixo, que contribui para promover uma ligação eficaz entre as camadas durante a impressão 3D. A temperatura de fusão (179,2 °C), obtida através do DSC, mostrou valores comparáveis aos de materiais com boa printabilidade em FFF, sendo assim, adaptável às atuais tecnologias térmicas aplicadas a máquinas FFF. Esses aspectos são essenciais para garantir a qualidade e a funcionalidade das peças produzidas, evidenciando a importância da caracterização completa do filamento antes do processo de impressão.

- c) Durante a fabricação dos corpos de prova através de Impressão 3D, realizou-se uma análise da variação de perda percentual de massa para avaliar a eficácia da metodologia de extração selecionada. Verificou-se que essa metodologia não foi tão eficiente no caso de peças densas, resultando na presença de resíduos de PVA nas peças mesmo após a extração. Essa constatação foi confirmada através de diversas técnicas analíticas, incluindo TGA, FTIR, DMA e DSC. Por outro lado, a extração de PVA em peças com porosidade intrínseca dada pelo processo de Impressão 3D, mostrou-se eficiente, com resultados de perda percentual de massa aproximadamente constantes para todas as peças. Além disso, a análise por tomografia computadorizada revelou que tanto as peças impressas quanto aquelas após a extração apresentaram estruturas reprodutíveis, o que é crucial para garantir a consistência e a confiabilidade do processo de fabricação. Vale a pena ressaltar que, após a extração do PVA, observou-se um aumento significativo na porosidade das peças, com um aumento gradual do número de poros abertos. Essa maior porosidade e interconectividade contribuiu para o uso potencial em sensores, já que aumenta a área superficial da peça e proporciona uma melhor interação com os analitos, resultando num aumento da sensibilidade dos dispositivos.
- d) Após a extração do PVA, procedeu-se ao revestimento com PANI das peças porosas através da polimerização oxidativa *in situ*. A interação entre a PANI e a porosidade resultante tanto do processo de Impressão 3D quanto do processo de extração contribuiu para a uniformidade do revestimento. As peças com porosidade controlada e reprodutível, juntamente com o aumento no número de poros abertos e da interconectividade, foram fundamentais para a formação de caminhos condutores, resultando em valores de condutividade elevados quando comparados com a literatura. As análises de MEV evidenciaram que as peças após o revestimento apresentaram uma estrutura ordenada, com fibras alinhadas, indicando uma distribuição uniforme da PANI sobre a superfície das peças. A introdução da PANI demonstrou elevar o módulo de armazenamento, conferindo uma maior rigidez ao sistema, ao mesmo tempo que reduziu a  $T_g$ , proporcionando maior mobilidade às cadeias poliméricas, como também observado na análise de DSC. No que diz respeito às propriedades

reológicas, a PANI apresentou um comportamento sólido, com  $G' > G''$ , ao contrário da amostra impressa e daquela após a extração de PVA. Em relação à viscosidade, verificou-se que as peças revestidas apresentaram uma maior viscosidade, que diminuiu com o aumento da frequência.

e) Após a impressão, extração e revestimento com PANI dos protótipos para peças eletro-responsivas, os mesmos foram testados tanto para eficiência em blindagem eletromagnética quanto para sensores de gás. As peças demonstraram-se eficazes na avaliação do RL, no entanto, os valores obtidos para eficiência de blindagem não foram satisfatórios. No caso dos dispositivos sensoriais, todas as condições testadas (elaboradas pelo Método Taguchi) mostraram sensibilidade ao analito estudado ( $\text{NH}_3$ ). A eficiência do dispositivo variou dependendo dos parâmetros de impressão e da concentração de PANI. Foi observado que maiores sensibilidades foram alcançadas em protótipos com menor espessura de camada e menor padrão de preenchimento. Entre as duas concentrações de PANI utilizadas, a menor concentração demonstrou ser mais eficiente, possivelmente devido a uma melhor dispersão e interação da PANI com o analito.

Uma contribuição significativa do trabalho desenvolvido é a obtenção de peças eletro-ativas com desempenho aprimorado em comparação com os componentes impressos diretamente com material condutor. Isso se deve ao fato de que o revestimento aplicado, juntamente à porosidade da peça, complementa e melhora as características naturais da Impressão 3D, resultando em uma integração mais eficaz entre os materiais condutores e a estrutura da peça.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, destaca-se:

- Fabricar blendas poliméricas de PVA/TPE para investigar como a quantidade de PVA influencia o processo de impressão e a futura porosidade do material, visando identificar a proporção mais eficiente para o uso dessa blenda em materiais eletro-responsivos.
- Realizar tomografia da peça revestida para analisar como o revestimento afeta a estrutura porosa.
- Desenvolver uma câmara de detecção de gases mais eficiente, com a capacidade de medir a quantidade de gás em contato com o dispositivo sensorial.
- Variar as concentrações de PANI no estudo do sensor para avaliar sua influência na sensibilidade com maior profundidade.
- Utilizar XPS para investigar a dopagem e desdopagem da PANI após seu uso no dispositivo sensorial.
- Desenvolver um material poroso com PANI para impressão direta.
- Comparar a peça impressa com TPE com a peça obtida após a extração do PVA no desempenho do dispositivo sensorial.
- Explorar outros polímeros condutores para revestimento das peças obtidas após a extração do PVA.
- Testar diferentes tempos de extração para peças densas.
- Avaliar a resposta do sensor perante outros analitos.
- Testar a eficiência de blindagem eletromagnética para diferentes tamanhos de célula na estrutura Honeycomb e para estruturas multimaterial.
- Estudar a influência da variação da concentração de PANI nas peças revestidas para blindagem eletromagnética.



## REFERÊNCIAS

- 3DPRINTERGEEKS. **What is FDM 3D Printing? - 3dPrinterGeeks.com.** [S. l.], 2019. Disponível em: <https://3dprintergeeks.com/fdm-3d-printing/>. Acesso em: 30 jan. 2022.
- ABILEVITCH, Lihi *et al.* Polyaniline for Smart Textile Applications. **Trends and Developments in Modern Applications of Polyaniline**, [s. l.], 2023. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/1138788>. Acesso em: 2 abr. 2024.
- ABU-SARDANAH, Serene O. *et al.* Design and evaluation of a diffusion MRI fibre phantom using 3D printing. *In:* , 2018. **Anais [...]**. [S. l.: s. n.], 2018. p. 61. Disponível em: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/10573/2293566/Design-and-evaluation-of-a-diffusion-MRI-fibre-phantom-using/10.1117/12.2293566.full?SSO=1>. Acesso em: 26 nov. 2023.
- ACIERNO, Domenico; PATTI, Antonella. Fused Deposition Modelling (FDM) of Thermoplastic-Based Filaments: Process and Rheological Properties—An Overview. **Materials 2023, Vol. 16, Page 7664**, [s. l.], v. 16, n. 24, p. 7664, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/24/7664/htm>. Acesso em: 15 fev. 2024.
- ADAMATZKY, Andrew *et al.* Mycelial Beehives of HIVEOPOLIS: Designing and Building Therapeutic Inner Nest Environments for Honeybees. **Biomimetics 2022, Vol. 7, Page 75**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 75, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2313-7673/7/2/75/htm>. Acesso em: 26 nov. 2023.
- ADHIKARI, Basudam; MAJUMDAR, Sarmishtha. Polymers in sensor applications. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 29, n. 7, p. 699–766, 2004.
- AGBOR, N.E.; PETTY, M.C.; MONKMAN, A.P. Polyaniline thin films for gas sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 28, n. 3, p. 173–179, 1995. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0925400595017259>.
- AHANGAR, Pouyan *et al.* Nanoporous 3D-Printed Scaffolds for Local Doxorubicin Delivery in Bone Metastases Secondary to Prostate Cancer. **Materials 2018, Vol. 11, Page 1485**, [s. l.], v. 11, n. 9, p. 1485, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/11/9/1485/htm>. Acesso em: 26 nov. 2023.
- AKOURY, Elie; WEBER, Michael H.; ROSENZWEIG, Derek H. 3D-Printed Nanoporous Scaffolds Impregnated with Zoledronate for the Treatment of Spinal Bone Metastases. **MRS Advances**, [s. l.], v. 4, n. 21, p. 1245–1251, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1557/adv.2019.156>. Acesso em: 26 nov. 2023.
- AL-HAIDARY, Q. N. *et al.* Development of polyaniline for sensor applications: A review. **Journal of Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 1853, n. 1, 2021.
- AL-SALEH, Mohammed H.; SUNDARARAJ, Uttandaraman. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites. **Carbon**, [s. l.], v. 47, n. 7, p. 1738–1746, 2009. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/257993138\\_Electromagnetic\\_Interference\\_Shielding\\_Mechanisms\\_of\\_CNTPolymer\\_Composites](https://www.researchgate.net/publication/257993138_Electromagnetic_Interference_Shielding_Mechanisms_of_CNTPolymer_Composites). Acesso em: 13 fev. 2024.
- ALARIFI, Ibrahim M. PETG/carbon fiber composites with different structures produced by 3D printing. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 120, p. 107949, 2023.
- ALBERTO JUAN, Alburquerque. **OPTIMIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PIEZAS DE PLA FABRICADAS MEDIANTE TÉCNICAS ADITIVAS.** 2014. 139 f. [s. l.], 2014.

l.], 2014.

ÁLVAREZ, Marcos; BASELGA, Juan; POZUELO, Javier. Tuning the Electromagnetic Shielding Mechanism with Nitrogen-doped Graphene Aerogels. **ChemNanoMat**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. e202200451, 2023. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cnma.202200451>. Acesso em: 13 fev. 2024.

ALVES, Fernando Henrique de Oliveira *et al.* Preparation and characterization of PANi(CA)/Magnetic iron oxide hybrids and evaluation in adsorption/photodegradation of blue methylene dye. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 23, p. 100954, 2021.

ASLAM, Muhammad; KALYAR, Mazhar Ali; RAZA, Zulfiqar Ali. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 58, n. 12, p. 2119–2132, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pen.24855>. Acesso em: 15 fev. 2024.

ASTM. **ASTM F2792-12a - Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies**, [S. l.], 2013. Disponível em: [https://webstore.ansi.org/Standards/ASTM/astmf279212a?gclid=CjwKCAjw77WVBhBuEiwAJ-YoJI2TeQfpCq2GrAHLwH6kwZqi-fH94vi3Ob80TwTRUy7rM6AQoNPNwhoCHSUQAvD\\_BwE](https://webstore.ansi.org/Standards/ASTM/astmf279212a?gclid=CjwKCAjw77WVBhBuEiwAJ-YoJI2TeQfpCq2GrAHLwH6kwZqi-fH94vi3Ob80TwTRUy7rM6AQoNPNwhoCHSUQAvD_BwE). Acesso em: 18 jun. 2022.

AWASTHI, Pratiksha; BANERJEE, Shib Shankar. Fused deposition modeling of thermoplastic elastomeric materials: Challenges and opportunities. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 46, p. 102177, 2021.

BALINT, Richard; CASSIDY, Nigel J.; CARTMELL, Sarah H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 2341–2353, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706114000671>. Acesso em: 9 nov. 2018.

BANERJEE, Tanmay *et al.* Polymer photocatalysts for solar-to-chemical energy conversion. **Nature Reviews Materials** **2020 6:2**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 168–190, 2020. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41578-020-00254-z>. Acesso em: 16 mar. 2024.

BARRETTA, Raffaele; KONDRATIEV, Veniamin; HOLZE, Rudolf. Intrinsically Conducting Polymer Binders for Battery Electrodes. **Encyclopedia** **2022, Vol. 2, Pages 1753-1762**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 1753–1762, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-8392/2/4/120/htm>. Acesso em: 24 mar. 2024.

BARUAH, Shyamal *et al.* Optoelectronically suitable graphene oxide-decorated titanium oxide/polyaniline hybrid nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity with methylene blue and rhodamine B dye. **Polymer Bulletin**, [s. l.], v. 78, n. 3, p. 1703–1720, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-020-03182-8>. Acesso em: 28 abr. 2024.

BARZEGARI, Mohamad Reza *et al.* Characterization of hard-segment crystalline phase of poly(ether-block-amide) (PEBAX®) thermoplastic elastomers in the presence of supercritical CO<sub>2</sub> and its impact on foams. **Polymer**, [s. l.], v. 114, p. 15–27, 2017.

BEKHOUKH, Amina *et al.* Development, Investigation, and Comparative Study of the Effects of Various Metal Oxides on Optical Electrochemical Properties Using a Doped PANI Matrix. **Polymers** **2021, Vol. 13, Page 3344**, [s. l.], v. 13, n. 19, p. 3344, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/19/3344/htm>. Acesso em: 27 abr. 2024.

BELKA, Mariusz *et al.* Application of 3D-printed scabbard-like sorbent for sample preparation



in bioanalysis expanded to 96-wellplate high-throughput format. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1081, p. 1–5, 2019.

BELKA, Mariusz; ULENBERG, Szymon; BĄCZEK, Tomasz. Fused Deposition Modeling Enables the Low-Cost Fabrication of Porous, Customized-Shape Sorbents for Small-Molecule Extraction. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 89, n. 8, p. 4373–4376, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.analchem.6b04390>. Acesso em: 26 nov. 2023.

BEN AYED, Emna *et al.* Polyaniline-Grafted Chitin Nanocrystals as Conductive Reinforcing Nanofillers for Waterborne Polymer Dispersions. **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 23, n. 10, p. 4167–4178, 2022. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.biomac.2c00635>. Acesso em: 27 abr. 2024.

BERMAN, Barry. 3-D printing: The new industrial revolution. **Business Horizons**, [s. l.], v. 55, n. 2, p. 155–162, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0007681311001790>.

BEYGISANGCHIN, Mahnoush *et al.* Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 12, 2021. Disponível em: </pmc/articles/PMC8234317/>. Acesso em: 22 jan. 2024.

BHADRA, Sambhu *et al.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/223321133\\_Progress\\_in\\_preparation\\_processing\\_and\\_applications\\_of\\_polyaniline](https://www.researchgate.net/publication/223321133_Progress_in_preparation_processing_and_applications_of_polyaniline). Acesso em: 24 mar. 2024.

BLANCO, Asier Muguruza. **Contribución a las tecnologías de fabricación aditiva para la obtención de piezas multimaterial, combinando la impresión 3D por máscara con la impresión funcional mediante sistemas InkJet**. 2019. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://www.tesisenred.net/handle/10803/666714>. Acesso em: 18 jun. 2022.

BOEVA, Zh A.; SERGEYEV, V. G. Polyaniline: Synthesis, properties, and application. **Polymer Science - Series C**, [s. l.], v. 56, n. 1, p. 144–153, 2014.

BOHL, Michael A. *et al.* The Barrow Biomimetic Spine: Face, Content, and Construct Validity of a 3D-Printed Spine Model for Freehand and Minimally Invasive Pedicle Screw Insertion. **Global Spine Journal**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 635–641, 2019. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/2192568218824080>. Acesso em: 26 nov. 2023.

BUBNIENE, Urte Samukaite *et al.* Conducting Polymers for the Design of Tactile Sensors. **Polymers 2022, Vol. 14, Page 2984**, [s. l.], v. 14, n. 15, p. 2984, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/15/2984/htm>. Acesso em: 24 mar. 2024.

CAI, Meng *et al.* Ti3C2Tx/PANI composites with tunable conductivity towards anticorrosion application. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 410, p. 128310, 2021.

CALHEIROS SOUTO, Loan F.; SOARES, Bluma G. Electromagnetic wave absorption, EMI shielding effectiveness and electrical properties of ethylene – vinyl Acetate (EVA)/ Polyaniline (PAni) blends prepared by in situ polymerization. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 298, p. 117441, 2023.

CASTRO, Nathan J. *et al.* Simulated Body Fluid Nucleation of Three-Dimensional Printed Elastomeric Scaffolds for Enhanced Osteogenesis. <https://home.liebertpub.com/tea>, [s. l.], v. 22, n. 13–14, p. 940–948, 2016. Disponível em: <https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ten.tea.2016.0161>. Acesso em: 26 nov. 2023.

CHACÓN, J.M. *et al.* Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition

modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection. **Materials & Design**, [s. l.], v. 124, p. 143–157, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127517303143>.

CHANDRAN, A. Saritha. PANI/Short Nylon Fiber/Natural Rubber Conducting Composites: Dielectric Properties. **Asian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 35, n. 9, p. 2131–2142, 2023.

CHÁVEZ-MEDELLÍN, Ricardo; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, Luis A.; SCHULTE, Karl. Polyamide-12/Functionalized Carbon Nanofiber Composites: Evaluation of Thermal and Mechanical Properties. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 295, n. 4, p. 397–405, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mame.200900316>. Acesso em: 18 fev. 2024.

CHEN, Junqing *et al.* Wood-derived nanostructured hybrid for efficient flame retarding and electromagnetic shielding. **Materials & Design**, [s. l.], v. 204, p. 109695, 2021.

CHENG, Kui *et al.* In situ polymerization of graphene-polyaniline@polyimide composite films with high EMI shielding and electrical properties. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 2368–2377, 2020. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/ra/c9ra08026k>. Acesso em: 16 abr. 2024.

CHENG, Jing *et al.* Properties and crystallization behavior of poly (vinylidene fluoride) (PVDF)/thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) blends. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 34, n. 1–3, p. 184–189, 2011.

CHOI, Myung Chan *et al.* Mechanical, thermal, barrier, and rheological properties of poly(ether-block-amide) elastomer/organoclay nanocomposite prepared by melt blending. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 53, n. 5, p. 982–991, 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pen.23348>. Acesso em: 18 fev. 2024.

CHORTOS, Alex. Extrusion 3D printing of conjugated polymers. **Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 60, n. 3, p. 486–503, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pol.20210609>. Acesso em: 8 abr. 2024.

CLAEYS, Bart *et al.* Thermoplastic polyurethanes for the manufacturing of highly dosed oral sustained release matrices via hot melt extrusion and injection molding. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, [s. l.], v. 90, p. 44–52, 2015.

CLARIZIA, Gabriele *et al.* Solution Casting Blending: An Effective Way for Tailoring Gas Transport and Mechanical Properties of Poly(vinyl butyral) and Pebax2533. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 123, n. 17, p. 11264–11272, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.9b01459>. Acesso em: 18 nov. 2023.

COBIAN, L. *et al.* Micromechanical characterization of the material response in a PA12-SLS fabricated lattice structure and its correlation with bulk behavior. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 110, p. 107556, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941822000812>. Acesso em: 27 nov. 2023.

COCHRANE, Cédric *et al.* Design and Development of a Flexible Strain Sensor for Textile Structures Based on a Conductive Polymer Composite. **Sensors**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 473–492, 2007. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1424-8220/7/4/473>. Acesso em: 9 nov. 2018.

CORTES, González *et al.* Effect of intermolecular interactions on the glass transition temperature of chemically modified alternating polyketones. **Materials Today Chemistry**, [s. l.], v. 34, p. 2468–5194, 2023. Disponível em: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. Acesso em: 1 jun. 2024.

DA SILVA, Marly Terezinha Quadri Simões *et al.* Porosity: Some characterization techniques. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], 2023.

DALFEN, I.; BORISOV, S. M. Porous matrix materials in optical sensing of gaseous oxygen. **Analytical and Bioanalytical Chemistry** 2022 414:15, [s. l.], v. 414, n. 15, p. 4311–4330, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-022-04014-6>. Acesso em: 29 maio 2024.

DAMIRI, Fouad *et al.* Design and fabrication of polymer nanocomposite sensors. **Polymeric Nanocomposite Materials for Sensor Applications**, [s. l.], p. 87–120, 2023.

DAN, Li; ELIAS, Anastasia L. Flexible and Stretchable Temperature Sensors Fabricated Using Solution-Processable Conductive Polymer Composites. **Advanced Healthcare Materials**, [s. l.], v. 9, n. 16, p. 2000380, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adhm.202000380>. Acesso em: 24 mar. 2024.

DAS, Papari; DEOGHARE, Ashish B.; RANJAN MAITY, Saikat. Synergistically improved thermal stability and electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) of in-situ synthesized polyaniline/sulphur doped reduced graphene oxide (PANI/S-RGO) nanocomposites. **Ceramics International**, [s. l.], v. 48, n. 8, p. 11031–11042, 2022.

DATTA, Pallab; CHATTERJEE, Jyotirmoy; DHARA, Santanu. Phosphate functionalized and lactic acid containing graft copolymer: synthesis and evaluation as biomaterial for bone tissue engineering applications. [s. l.], Disponível em: <https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tbsp20>. Acesso em: 1 jun. 2024.

DĚDEK, Ivan *et al.* Metal-organic framework/conductive polymer hybrid materials for supercapacitors. **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 26, p. 101387, 2022.

DELGADO, Gonçalo F.; PINHO, Ana C.; PIEDADE, Ana P. 3D Printing for Cartilage Replacement: A Preliminary Study to Explore New Polymers. **Polymers** 2022, Vol. 14, Page 1044, [s. l.], v. 14, n. 5, p. 1044, 2022a. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/5/1044/htm>. Acesso em: 2 set. 2023.

DELGADO, Gonçalo F.; PINHO, Ana C.; PIEDADE, Ana P. 3D Printing for Cartilage Replacement: A Preliminary Study to Explore New Polymers. **Polymers** 2022, Vol. 14, Page 1044, [s. l.], v. 14, n. 5, p. 1044, 2022b. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/5/1044/htm>. Acesso em: 26 nov. 2023.

DEVIKALA, S.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M. Sensing of acetone vapours using PMMA/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite. *In:* , 2019. **Materials Today: Proceedings**. [S. l.: s. n.], 2019.

DHALL, Shivani *et al.* A review on environmental gas sensors: Materials and technologies. **Sensors International**, [s. l.], v. 2, p. 100116, 2021.

DONG, Shibo *et al.* Flexible Solid PANI Fiber Networks/Ni-MOF@CC Electrodes for High-Performance Capacitors: Synthesis and Stability Study. **ChemistrySelect**, [s. l.], v. 5, n. 34, p. 10656–10662, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/slct.202002392>. Acesso em: 27 abr. 2024.

DRAKE, Andrew C. *et al.* Effect of water content on the glass transition temperature of mixtures of sugars, polymers, and penetrating cryoprotectants in physiological buffer. **PLOS ONE**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. e0190713, 2018. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0190713>. Acesso em: 26 maio 2024.

DUTTA, Tapas Kumar; PATRA, Abhijit. Post-synthetic Modification of Covalent Organic Frameworks through in situ Polymerization of Aniline for Enhanced Capacitive Energy Storage. **Chemistry – An Asian Journal**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 158–164, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/asia.202001216>. Acesso em: 27 abr. 2024.

EARP, Brian *et al.* Enhancement of electrical conductivity of carbon nanotube sheets through copper addition using reduction expansion synthesis. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 131, p. 110969, 2020.

EL-DEEB, A. S. *et al.* Modification of structural, thermal, dielectric and dynamic mechanical properties of PVA using lead (II) titanate. **Bulletin of Materials Science**, [s. l.], v. 45, n. 2, p. 1–10, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12034-022-02658-9>. Acesso em: 27 nov. 2023.

ELECTROMAGNETISM - WHAT'S THE REASON BEHIND ASYMMETRY OF MAGNETIC FIELD IN LIGHT PROPAGATION? - PHYSICS STACK EXCHANGE. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://physics.stackexchange.com/questions/605876/whats-the-reason-behind-asymmetry-of-magnetic-field-in-light-propagation>. Acesso em: 31 maio 2024.

EXPERIMENTAL, Procedimento; JAIME, Danay Manzo. Desenvolvimento de membranas poliméricas condutoras eletrofiadas de poli ( metilmetacrilato ) e polianilina para seu uso em sensores de gases contínuo. [s. l.], p. 1–17,

FABBRI, P.; MESSORI, M. Surface Modification of Polymers: Chemical, Physical, and Biological Routes. **Modification of Polymer Properties**, [s. l.], p. 109–130, 2017.

FAEZ, Roselena *et al.* Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 10, p. 130–137, 2000.

FANG, Yuanlai *et al.* Self-healable and recyclable polyurethane-polyaniline hydrogel toward flexible strain sensor. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 219, p. 108965, 2021.

FENG, Liang *et al.* Hierarchy in Metal–Organic Frameworks. **Cite This: ACS Cent. Sci**, [s. l.], v. 2020, p. 359–367, 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1021/acscentsci.0c00158>. Acesso em: 14 abr. 2024.

FENG, Chunyan; ZHANG, Min; BHANDARI, Bhash. Critical Reviews in Food Science and Nutrition Materials Properties of Printable Edible Inks and Printing Parameters Optimization during 3D Printing: a review Materials Properties of Printable Edible Inks and Printing Parameters Optimization during 3D Printing: a review. [s. l.], 2018. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=bfsn20>. Acesso em: 22 fev. 2024.

FENOLLOSA, F; MINGUELLA-CANELA, J. **Tecnologías de fabricación aditiva para el entorno industrial**. 2015. [s. l.], 2015.

FOSTAD, G. *et al.* Loadable TiO<sub>2</sub> scaffolds-A correlation study between processing parameters, micro CT analysis and mechanical strength. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 29, n. 13, p. 2773–2781, 2009.

GAO, Yuanyuan; LALEVÉE, Jacques; SIMON-MASSERON, Angélique. An overview on 3D printing of structured porous materials and their applications. [s. l.], Disponível em: <https://hal.science/hal-04133575>. Acesso em: 24 abr. 2024.

GARGIULO, Valentina *et al.* Materials for Chemical Sensing: A Comprehensive Review on the Recent Advances and Outlook Using Ionic Liquids, Metal–Organic Frameworks (MOFs), and MOF-Based Composites. **Chemosensors 2022, Vol. 10, Page 290**, [s. l.], v. 10, n. 8, p.

290, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9040/10/8/290/htm>. Acesso em: 14 abr. 2024.

GEETHA, S. *et al.* EMI shielding: Methods and materials—A review. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 112, n. 4, p. 2073–2086, 2009. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.29812>. Acesso em: 13 fev. 2024.

GENTILE, Gennaro *et al.* Effect of Microfibrillated Cellulose on Microstructure and Properties of Poly(vinyl alcohol) Foams. **Polymers**, [s. l.], v. 10, n. 8, 2018. Disponível em: </pmc/articles/PMC6403540/>. Acesso em: 9 jun. 2024.

GIBSON, Ian *et al.* Introduction and Basic Principles. **Additive Manufacturing Technologies**, Cham, p. 1–21, 2021. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-56127-7\\_1](http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-56127-7_1). Acesso em: 23 mar. 2024.

GODBOLE, Rhushikesh *et al.* Effect of film thickness on gas sensing properties of sprayed WO<sub>3</sub> thin films. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 41, n. 20, p. 11807–11816, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/nj/c7nj00963a>. Acesso em: 30 maio 2024.

GOMAA, Mahmoud M. *et al.* Crosslinked PVA/SSA proton exchange membranes: Correlation between physiochemical properties and free volume determined by positron annihilation spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 20, n. 44, p. 28287–28299, 2018.

GOMES, Wesley; MORAES, Bertelli; CORNELIUS BONSE, Baltus. Polyamide 12 Filled with Cross-Linked Polyethylene Waste: Processing, Compatibilization, and Properties. **Materials Research**, [s. l.], v. 26, p. 20230031, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0031>. Acesso em: 16 fev. 2024.

GOOCH, Jan W.; DAHER, John K. Fundamentals of Electromagnetic Shielding. **Electromagnetic Shielding and Corrosion Protection for Aerospace Vehicles**, [s. l.], p. 17–24, 2007. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-46096-3\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-46096-3_3). Acesso em: 13 fev. 2024.

GROSS, Andrea *et al.* The Effect of the Thickness of the Sensitive Layer on the Performance of the Accumulating NO<sub>x</sub> Sensor. **Sensors (Basel, Switzerland)**, [s. l.], v. 12, n. 9, p. 12329, 2012. Disponível em: </pmc/articles/PMC3478842/>. Acesso em: 30 maio 2024.

GROZDANOV, Anita *et al.* PANI-Based Sensors: Synthesis and Application. **Trends and Developments in Modern Applications of Polyaniline**, [s. l.], 2023. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/1137405>. Acesso em: 3 abr. 2024.

GUALANDI, Isacco *et al.* Textile Chemical Sensors Based on Conductive Polymers for the Analysis of Sweat. **Polymers 2021, Vol. 13, Page 894**, [s. l.], v. 13, n. 6, p. 894, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/6/894/htm>. Acesso em: 24 mar. 2024.

GULSHAN, Kaur; M, Singari; Ranganath; HARISH, Kumar. A review of fused filament fabrication (FFF): Process parameters and their impact on the tribological behavior of polymers (ABS). [s. l.], 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.274>. Acesso em: 28 ago. 2023.

GUO, Yaru *et al.* The Effect of Conductive Polyaniline on the Anti-Fouling and Electromagnetic Properties of Polydimethylsiloxane Coatings. **Polymers**, [s. l.], v. 15, n. 13, 2023. Disponível em: </pmc/articles/PMC10347209/>. Acesso em: 3 abr. 2024.

HA, Heonjoo; KIM, Sung Chul; HA, Ki Ryong. Morphology and properties of

polyamide/multi-walled carbon nanotube composites. **Macromolecular Research**, [s. l.], v. 18, n. 7, p. 660–667, 2010. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13233-010-0702-y>. Acesso em: 18 fev. 2024.

HAN, Xinting *et al.* Design and fabrication of conductive polymer hydrogels and their applications in flexible supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 8, n. 44, p. 23059–23095, 2020. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/ta/d0ta07468c>. Acesso em: 24 mar. 2024.

HAO, L.; CHANG-YU, Han. Research Progress in Structure-properties Relationships of Closed Cell Polymer Foams. **Chinese Polymer Bulletin**, [s. l.], 2008.

HASSAN, Jahan Zeb *et al.* 2D material-based sensing devices: an update. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 11, n. 12, p. 6016–6063, 2023. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/ta/d2ta07653e>. Acesso em: 14 abr. 2024.

HERNANDEZ, Jamie L.; WOODROW, Kim A. Medical applications of porous biomaterials: features of porosity and tissue-specific implications for biocompatibility. **Advanced healthcare materials**, [s. l.], v. 11, n. 9, p. e2102087, 2022. Disponível em: </pmc/articles/PMC9081257/>. Acesso em: 29 maio 2024.

HOLM, Mark A. Richards; James A. Scheer; William A. **Principles of Modern Radar**. [S. l.: s. n.], 2010.

HU, Huan *et al.* Recent Progress in Micro- and Nanotechnology-Enabled Sensors for Biomedical and Environmental Challenges. **Sensors 2023, Vol. 23, Page 5406**, [s. l.], v. 23, n. 12, p. 5406, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/23/12/5406/htm>. Acesso em: 14 abr. 2024.

HU, Hengfeng *et al.* Tough and stretchable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>/PAni composite hydrogels with conductive and magnetic properties. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 182, p. 107623, 2020.

HUANG, Bin. **Alternate slicing and deposition strategies for Fused Deposition Modelling**. [S. l.: s. n.], 2014. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10292/7959>. Acesso em: 29 maio 2024.

ILGÜN, Asya *et al.* Bio-Hybrid Systems for Ecosystem Level Effects. **ALIFE 2021: The 2021 Conference on Artificial Life**, [s. l.], 2021. Disponível em: <https://infoscience.epfl.ch/record/289106>. Acesso em: 26 nov. 2023.

JAGADEESH BABU, Veluru; VEMPATI, Sessa; RAMAKRISHNA, Seeram. Conducting Polyaniline-Electrical Charge Transportation. **Materials Sciences and Applications**, [s. l.], v. 2013, n. 01, p. 1–10, 2013. Disponível em: <http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=27057>. Acesso em: 17 maio 2024.

JIA, Gaozhi *et al.* Exploring the interconnectivity of biomimetic hierarchical porous Mg scaffolds for bone tissue engineering: Effects of pore size distribution on mechanical properties, degradation behavior and cell migration ability. **Journal of Magnesium and Alloys**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 1954–1966, 2021.

JIANG, Youyu *et al.* An alcohol-dispersed conducting polymer complex for fully printable organic solar cells with improved stability. **Nature Energy 2022 7:4**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 352–359, 2022. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41560-022-00997-9>. Acesso em: 24 mar. 2024.

JIANG, Huan *et al.* Mechanical properties of 3D printed architected polymer foams under large deformation. **Materials & Design**, [s. l.], v. 194, p. 108946, 2020.

JIN, Xiaoqiang *et al.* Stretchable, conductive PANi-PAAM-GOCS hydrogels with excellent mechanical strength, strain sensitivity and skin affinity. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 394, p. 124901, 2020.

JING, Jingjing *et al.* Facile and scalable fabrication of highly thermal conductive polyethylene/graphene nanocomposites by combining solid-state shear milling and FDM 3D-printing aligning methods. **Volume 402**, [s. l.], v. 402, 4854BC.

JINNAPAT, Appichart; KENNEDY, Andrew. Characterisation and Mechanical Testing of Open Cell Al Foams Manufactured by Molten Metal Infiltration of Porous Salt Bead Preforms: Effect of Bead Size. **Metals 2012, Vol. 2, Pages 122-135**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 122–135, 2012. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/2/2/122/htm>. Acesso em: 10 abr. 2024.

JIPA, Iuliana Mihaela *et al.* Potassium sorbate release from poly(vinyl alcohol)-bacterial cellulose films ‡. **Chemical Papers**, [s. l.], v. 66, n. 2, p. 138–143, 2012.

JOHNSON, Wayne M *et al.* Comparative evaluation of an open-source FDM system. [s. l.], 2014. Disponível em: [www.emeraldinsight.com/1355-2546.htm](http://www.emeraldinsight.com/1355-2546.htm). Acesso em: 28 ago. 2023.

KADER, M. A. *et al.* Novel design of closed-cell foam structures for property enhancement. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 31, p. 100976, 2020.

KAKARLA, Akesh Babu *et al.* Mechanical Behaviour Evaluation of Porous Scaffold for Tissue-Engineering Applications Using Finite Element Analysis. **Journal of Composites Science**, [s. l.], v. 6, n. 2, 2022. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/358284741\\_Mechanical\\_Behaviour\\_Evaluation\\_of\\_Porous\\_Scaffold\\_for\\_Tissue-Engineering\\_Applications\\_Using\\_Finite\\_Element\\_Analysis](https://www.researchgate.net/publication/358284741_Mechanical_Behaviour_Evaluation_of_Porous_Scaffold_for_Tissue-Engineering_Applications_Using_Finite_Element_Analysis). Acesso em: 22 abr. 2024.

KANG, Q. I.; TAKEHARA, Hiroaki; ICHIKI, Takanori. A polyaniline/polyvinyl acetate composite film electrode for highly sensitive electrochemical sensing of pH. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 297, p. 117380, 2023.

KATTINGER, Julian *et al.* Analysis of melting and flow in the hot-end of a material extrusion 3D printer using X-ray computed tomography. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 76, p. 103762, 2023.

KAUSAR, Ayesha *et al.* Multifunctional Polymeric Nanocomposites for Sensing Applications—Design, Features, and Technical Advancements. **Crystals 2023, Vol. 13, Page 1144**, [s. l.], v. 13, n. 7, p. 1144, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/13/7/1144/htm>. Acesso em: 3 abr. 2024.

KAUSAR, Ayesha; AHMAD, Ishaq. Conducting Polymer Nanocomposites for Electromagnetic Interference Shielding—Radical Developments. **Journal of Composites Science 2023, Vol. 7, Page 240**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 240, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2504-477X/7/6/240/htm>. Acesso em: 24 mar. 2024.

KENNEDY, Z. C. *et al.* 3D-printed poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites as a tunable, low-cost chemical vapour sensing platform. **Nanoscale**, [s. l.], v. 9, n. 17, p. 5458–5466, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/nr/c7nr00617a>. Acesso em: 9 jun. 2024.

KERIMOV, Abdulla *et al.* The Influence of Convex Particles' Irregular Shape and Varying Size on Porosity, Permeability, and Elastic Bulk Modulus of Granular Porous Media: Insights

From Numerical Simulations. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, [s. l.], v. 123, n. 12, p. 10,563-10,582, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2018JB016031>. Acesso em: 16 mar. 2024.

KHARAZMI, Alireza *et al.* Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS–PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach. **Beilstein Journal of Nanotechnology** **6:55**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 529–536, 2015. Disponível em: <https://www.beilstein-journals.org/bjnano/articles/6/55>. Acesso em: 11 out. 2023.

KHEDEWY, Amira T. *et al.* Fabrication of in situ polymerized polyaniline-based functional nanofibrous structures for flexible electromechanical devices. **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 35, n. 5, p. e6411, 2024. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pat.6411>. Acesso em: 26 maio 2024.

KIM, Yeon Jae *et al.* A multi-functional ammonia gas and strain sensor with 3D-printed thermoplastic polyurethane-polypyrrole composites. **Polymer**, [s. l.], v. 240, p. 124490, 2022.

KIM, Jeong F. *et al.* Thermally induced phase separation and electrospinning methods for emerging membrane applications: A review. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 62, n. 2, p. 461–490, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aic.15076>. Acesso em: 24 abr. 2024.

KNAPP, B *et al.* Electrical and EMI shielding characterization of multiwalled carbon nanotube/polystyrene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 131, n. 24, 2014. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.40201>. Acesso em: 30 maio 2024.

KONG, Lingyun *et al.* Pore characterization of 3D-printed gypsum rocks: a comprehensive approach. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 53, n. 7, p. 5063–5078, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-017-1953-1>. Acesso em: 23 mar. 2024.

KONYUKHOVA, E. V.; BUZIN, A. I.; GODOVSKY, Y. U.K. Melting of polyether block amide (Pebax): the effect of stretching. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 391, n. 1–2, p. 271–277, 2002.

KRINICHNYI, V. I.; YUDANOVA, E. I.; WESSLING, B. Influence of spin–spin exchange on charge transfer in PANI-ES/P3DDT/PCBM composite. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 179, p. 67–73, 2013.

KRUMOVA, M. *et al.* Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). **Polymer**, [s. l.], v. 41, n. 26, p. 9265–9272, 2000.

KUESTER, Scheyla *et al.* Electromagnetic interference shielding and electrical properties of nanocomposites based on poly (styrene-b-ethylene-ran-butylene-b-styrene) and carbon nanotubes. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 77, p. 43–53, 2016.

KUMAR, Narendra *et al.* 3D printing of flexible parts using EVA material. **Механика и физика материалов**, [s. l.], v. 62, n. 2, p. 124–132, 2018. Disponível em: <https://mpm.spbstu.ru/article/2018.62.3>. Acesso em: 1 jun. 2024.

KUMAR, Vipin *et al.* Enhanced through-thickness electrical conductivity and lightning strike damage response of interleaved vertically aligned short carbon fiber composites. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 253, p. 110535, 2023.

KUMAR, Sumodh *et al.* Mechanical characterization of 3D printed MWCNTs/HDPE nanocomposites. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 114, p. 107703, 2022.

KUMAR, Anil. Synthesis and thermal analysis of polyaniline (PANI). [s. l.],



KUSHWAHA, Chandra Shekhar *et al.* Self-activating zinc oxide encapsulated polyaniline-grafted chitosan composite for potentiometric urea sensor. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 31, n. 14, p. 11887–11896, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-020-03743-7>. Acesso em: 28 abr. 2024.

LALEGANI DEZAKI, Mohammadreza; MOHD ARIFFIN, Mohd Khairol Anuar; HATAMI, Saghi. An overview of fused deposition modelling (FDM): research, development and process optimisation. **Rapid Prototyping Journal**, [s. l.], v. 27, n. 3, p. 562–582, 2021.

LALEGÜL-ÜLKER, Özge; ELÇIN, Yaşar Murat. Magnetic and electrically conductive silica-coated iron oxide/polyaniline nanocomposites for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 119, p. 111600, 2021.

LAU, Arthur P. S.; CHEN, Guo-Feng. Porous materials : processing and applications. [s. l.], p. 577, 2014.

LAURÍA, Lucila Paola Maiorano *et al.* Open-Pore Foams Modified by Incorporation of New Phases: Multiphase Foams for Thermal, Catalytic and Medical Emerging Applications. **Foams - Emerging Technologies**, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/69062>. Acesso em: 29 maio 2024.

LEE, Muncheul *et al.* Liquid Ammonia Treatment of Nylon 6 Fabric. <http://dx.doi.org/10.1177/004051750207200613>, [s. l.], v. 72, n. 6, p. 539–544, 2002. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/004051750207200613?icid=int.sj-abstract.similar-articles.9>. Acesso em: 14 abr. 2024.

LEE, Jet Sing M.; COOPER, Andrew I. Advances in Conjugated Microporous Polymers. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 120, n. 4, p. 2171–2214, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemrev.9b00399>. Acesso em: 16 mar. 2024.

LEÓN-CALERO, Marina *et al.* 3D Printing of Thermoplastic Elastomers: Role of the Chemical Composition and Printing Parameters in the Production of Parts with Controlled Energy Absorption and Damping Capacity. **Polymers** **2021, Vol. 13, Page 3551**, [s. l.], v. 13, n. 20, p. 3551, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/20/3551/htm>. Acesso em: 15 fev. 2024.

LEÓN-SILVA, U. *et al.* Effect of modified ITO substrate on electrochromic properties of polyaniline films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 91, n. 15–16, p. 1444–1448, 2007. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/223061293\\_Effect\\_of\\_modified\\_ITO\\_substrate\\_on\\_electrochromic\\_properties\\_of\\_polyaniline\\_films](https://www.researchgate.net/publication/223061293_Effect_of_modified_ITO_substrate_on_electrochromic_properties_of_polyaniline_films). Acesso em: 3 abr. 2024.

LI, Yong *et al.* Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding characteristics of multiwalled carbon nanotube filled polyacrylate composite films. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 254, n. 18, p. 5766–5771, 2008. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/223543634\\_Electrical\\_conductivity\\_and\\_electromagnetic\\_interference\\_shielding\\_characteristics\\_of\\_multiwalled\\_carbon\\_nanotube\\_filled\\_polyacrylate\\_composite\\_films](https://www.researchgate.net/publication/223543634_Electrical_conductivity_and_electromagnetic_interference_shielding_characteristics_of_multiwalled_carbon_nanotube_filled_polyacrylate_composite_films). Acesso em: 13 fev. 2024.

LI, Zhongming *et al.* Fabrication and Properties of Thermoplastic Polyurethane/Silver Parts via Fused Deposition Modeling for Electromagnetic Interference Shielding and Wearable Sensors. **Advanced Engineering Materials**, [s. l.], v. 24, n. 7, p. 2101392, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adem.202101392>. Acesso em: 9 jun. 2024.

LI, Yueqin *et al.* Green Synthesis of Free Standing Cellulose/Graphene Oxide/Polyaniline Aerogel Electrode for High-Performance Flexible All-Solid-State Supercapacitors.

**Nanomaterials** 2020, Vol. 10, Page 1546, [s. l.], v. 10, n. 8, p. 1546, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/8/1546/htm>. Acesso em: 28 abr. 2024.

LI, Zheng *et al.* Macrocyclic-Based Porous Organic Polymers for Separation, Sensing, and Catalysis. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 34, n. 6, p. 2107401, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.202107401>. Acesso em: 16 mar. 2024.

LI, Feng *et al.* Multimaterial 3D Printed Fluidic Device for Measuring Pharmaceuticals in Biological Fluids. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 91, n. 3, p. 1758–1763, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.analchem.8b03772>. Acesso em: 26 nov. 2023.

LI, Xinda *et al.* Self-reinforcing graphene coatings on 3D printed elastomers for flexible radio frequency antennas and strain sensors. **Flexible and Printed Electronics**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 035001, 2017a. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2058-8585/aa73c9>. Acesso em: 2 set. 2023.

LI, Xinda *et al.* Self-reinforcing graphene coatings on 3D printed elastomers for flexible radio frequency antennas and strain sensors. **Flexible and Printed Electronics**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 035001, 2017b. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2058-8585/aa73c9>. Acesso em: 26 nov. 2023.

LI, Yueqin *et al.* Wide temperature-tolerant polyaniline/cellulose/polyacrylamide hydrogels for high-performance supercapacitors and motion sensors. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 267, p. 118207, 2021.

LI, Yu; FU, Zheng Yi; SU, Bao Lian. Hierarchically structured porous materials for energy conversion and storage. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 22, n. 22, p. 4634–4667, 2012.

LI, Jing; ZENG, Weibin; WAN, Xiaoming. Management and Reduction Techniques Strategies of Ammonia Emission in Agricultural Sectors in China. **Agronomy** 2023, Vol. 13, Page 2555, [s. l.], v. 13, n. 10, p. 2555, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4395/13/10/2555/htm>. Acesso em: 14 abr. 2024.

LIN, Chia Hsin *et al.* Conducting polymer-based sensors for food and drug analysis. **Journal of Food and Drug Analysis**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 544, 2021. Disponível em: [/pmc/articles/PMC9931017/](https://pubs.rsc.org/en/article/PMC9931017). Acesso em: 8 jun. 2024.

LING, Samuel J; DE TRUMAN, Estatal. Física Universitaria Volumen 2. [s. l.], 2021.

LIPSON, Hod; KURMAN, Melba. **La revolución de la impresión 3D: el presente y el futuro de una máquina que puede crear (casi) cualquier cosa.** [S. l.]: Anaya multimedia (GA), 2015.

LIU, Xianghong *et al.* Conducting polymer-based nanostructures for gas sensors. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 462, p. 214517, 2022.

LIU, Ji *et al.* Design and advanced manufacturing of electromagnetic interference shielding materials. **Materials Today**, [s. l.], v. 66, p. 245–272, 2023.

LIU, P. S. Mechanical relation for porous metal foams under complex loads of triaxial tension and compression. **Materials & Design**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 2264–2269, 2010.

LIU, P.S.; CHEN, G.F. Producing Polymer Foams. **Porous Materials**, [s. l.], p. 345–382, 2014.

LOH, Qiu Li; CHOONG, Cleo. Three-Dimensional Scaffolds for Tissue Engineering Applications: Role of Porosity and Pore Size. <https://home.liebertpub.com/teb>, [s. l.], v. 19, n. 6, p. 485–502, 2013. Disponível em:

<https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ten.teb.2012.0437>. Acesso em: 29 maio 2024.

LOUIS, Boris *et al.* Light and oxygen induce chain scission of conjugated polymers in solution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 1829–1837, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/cp/c7cp07347j>. Acesso em: 24 mar. 2024.

LV, Qinniu *et al.* From materials to components: 3D-printed architected honeycombs toward high-performance and tunable electromagnetic interference shielding. **Volume 230**, [s. l.], v. 230, 21572BC.

MA, Ning *et al.* Crystal transition and thermal behavior of Nylon 12. **E-Polymers**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 346–352, 2020.

MACDIARMID, A.G. *et al.* Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 18, n. 1–3, p. 285–290, 1987. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0379677987908939>. Acesso em: 9 nov. 2018.

MACDIARMID, A. G. *et al.* Polyaniline: Synthesis and Characterization of the Emeraldine Oxidation State by Elemental Analysis. *In*: CONDUCTING POLYMERS. [S. l.]: Springer Netherlands, 1987. p. 105–120.

MACDIARMID, Alan G. Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed?. **Volume 84, Issue 1-3, Pages 27 - 34**, [s. l.], v. 84, n. 1–3, p. 27–34, 1997.

MACDIARMID, Alan G.; EPSTEIN, Arthur J. Polyanilines: A novel class of conducting polymers. **Volume 88, Pages 317 - 332**, [s. l.], v. 88, p. 317–332, 1989.

MACHERLA, Nagaraju *et al.* Heat assisted facile synthesis of nanostructured polyaniline/reduced crumbled graphene oxide as a high-performance flexible electrode material for supercapacitors. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 612, p. 125982, 2021.

MAHAPATRA, S. P.; SRIDHAR, V.; TRIPATHY, D. K. Impedance analysis and electromagnetic interference shielding effectiveness of conductive carbon black reinforced microcellular EPDM rubber vulcanizates. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 29, n. 5, p. 465–472, 2008. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pc.20421>. Acesso em: 13 fev. 2024.

MAHINNEZHAD, Shirin *et al.* Fully Printed pH Sensor Based in Carbon Black/Polyaniline Nanocomposite. **Proceedings of IEEE Sensors**, [s. l.], v. 2021-October, 2021.

MAIOLO, Luca *et al.* Flexible sensing systems based on polysilicon thin film transistors technology. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 179, p. 114–124, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540051201129X>. Acesso em: 9 nov. 2018.

MALAGUTTI, L *et al.* Effects of printed bead volume on thermal history, polymer degree of crystallinity and mechanical properties in large scale additive manufacturing. **Journal of Materials Processing Tech**, [s. l.], v. 316, p. 117961, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2023.117961>. Acesso em: 29 ago. 2023.

MANFREDI, Márcia Azevedo Bastian; SILVA, Marcos Antonio Segatto; MERLINI, Cláudia. The use of electrospinning in the development of systems for buccal drug delivery: a review. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, [s. l.], p. 100–135, 2023.

MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: Pernigranile, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine. **Volume 41, Issue**

1-2, Pages 711 - 714, [s. l.], v. 41, n. 1-2, p. 711-714, 1991.

MANSUR, Herman S. *et al.* FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 539-548, 2008.

MARTINEZ, Fernando *et al.* Proceedings of the Eurosensors XXIII conference Polymer-Based Flexible Strain Sensor. **PROCHE**, [s. l.], v. 1, p. 915-918, 2009. Disponível em: [www.elsevier.com/locate/procedia](http://www.elsevier.com/locate/procedia). Acesso em: 9 nov. 2018.

MARTYNKOVÁ, Gražyna Simha *et al.* Polyamide 12 Materials Study of Morpho-Structural Changes during Laser Sintering of 3D Printing. **Polymers 2021, Vol. 13, Page 810**, [s. l.], v. 13, n. 5, p. 810, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/5/810/htm>. Acesso em: 15 fev. 2024.

MATTOSO, L. H. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, [s. l.], v. 19, p. 388-399, 1996. Disponível em: [http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1996/vol19n4/v19\\_n4\\_09.pdf](http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1996/vol19n4/v19_n4_09.pdf). Acesso em: 9 nov. 2018.

MATTOSO, L H C. **Polyanilines: Synthesis, structure and properties**. [S. l.: s. n.], 1996.

MCQUADE, D. Tyler; PULLEN, Anthony E.; SWAGER, Timothy M. Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 100, n. 7, p. 2537-2574, 2000. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr9801014>.

MENZEL, Valentin C.; TUDELA, Ignacio. Additive manufacturing of polyaniline-based materials: an opportunity for new designs and applications in energy and biotechnology. **Current Opinion in Chemical Engineering**, [s. l.], v. 35, p. 100742, 2022.

MERLINI, Claudia *et al.* Electrically conductive polyaniline-coated electrospun poly(vinylidene fluoride) mats. **FrMat**, [s. l.], v. 2, p. 14, 2015. Disponível em: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2015FrMat...2...14M/abstract>. Acesso em: 2 jan. 2024.

MONTENEGRO, LUISA YOLANDA QUIÑONES. **DISEÑO DE UN SENSOR DE GAS DE ÓXIDO NITROSO QUIMICAMENTE RESISTIVO A PARTIR DE UNA BASE POLIMÉRICA**. 2007. [s. l.], 2007. Disponível em: <https://repositorioslatinoamericanos.uchile.cl/handle/2250/2259019>. Acesso em: 18 jun. 2022.

MUCK, Deja *et al.* Colour Fastness to Various Agents and Dynamic Mechanical Characteristics of Biocomposite Filaments and 3D Printed Samples. **Polymers 2021, Vol. 13, Page 3738**, [s. l.], v. 13, n. 21, p. 3738, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/21/3738/htm>. Acesso em: 26 maio 2024.

MUNRO, Bridget J. *et al.* The intelligent knee sleeve: A wearable biofeedback device. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 131, n. 2, p. 541-547, 2008. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400507010179>. Acesso em: 9 nov. 2018.

MURAD, Ary R. *et al.* Conducting Polymers for Optoelectronic Devices and Organic Solar Cells: A Review. **Polymers 2020, Vol. 12, Page 2627**, [s. l.], v. 12, n. 11, p. 2627, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/11/2627/htm>. Acesso em: 24 mar. 2024.

MUSHTAHA, Farah N. *et al.* Design and characterization of a 3D-printed axon-mimetic phantom for diffusion MRI. **Magnetic Resonance in Medicine**, [s. l.], v. 86, n. 5, p. 2482-2496, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mrm.28886>. Acesso em: 26 nov. 2023.

MUTALIB, Tengku Nur Atiqah Bt Tengku Ab *et al.* Properties of polyaniline/graphene oxide

(PANI/GO) composites: effect of GO loading. **Polymer Bulletin**, [s. l.], v. 78, n. 9, p. 4835–4847, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-020-03334-w>. Acesso em: 27 abr. 2024.

NAGHIEH, Saman; CHEN, Xiongbiao. Printability—A key issue in extrusion-based bioprinting. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 564–579, 2021.

NAIR, Malavika *et al.* MicroCT analysis of connectivity in porous structures: optimizing data acquisition and analytical methods in the context of tissue engineering. **Journal of the Royal Society Interface**, [s. l.], v. 17, n. 165, 2020. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsif.2019.0833>. Acesso em: 22 abr. 2024.

NARASIMHACHAR, Ramabai *et al.* Studies on the electrical properties of polyaniline with cadmium oxide nanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 92, p. 1676–1680, 2023.

NEPOMUCENO, N. C. *et al.* Evaluation of conductivity of nanostructured polyaniline/cellulose nanocrystals (PANI/CNC) obtained via in situ polymerization. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 302, p. 122372, 2021.

NGUYEN, Tuan Van *et al.* Exploring Conducting Polymers as a Promising Alternative for Electrochromic Devices. **Advanced Materials Technologies**, [s. l.], v. 8, n. 18, p. 2300474, 2023. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/admt.202300474>. Acesso em: 24 mar. 2024.

NICOLAS-DEBARNOT, Dominique; PONCIN-EPAILLARD, Fabienne. **Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors**. [S. l.: s. n.], 2003.

NOFAR, Mohammadreza *et al.* Foam 3D Printing of Thermoplastics: A Symbiosis of Additive Manufacturing and Foaming Technology. **Advanced Science**, [s. l.], v. 9, n. 11, 2022.

NOVOTNY, Etelvino Henrique *et al.* Determination of soil pore size distribution and water retention curve by internal magnetic field modulation at low field 1 H NMR. **Geoderma**, [s. l.], v. 431, p. 116363, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2023.116363>. Acesso em: 18 mar. 2024.

NYLABDER, C.; ARMGRATH, M.; LUNDSTROM, I. An ammonia detector based on a conducting polymer. *In:* , 1983. **Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka, Japan**. [S. l.: s. n.], 1983. p. 203–207.

OBEROI, Gunpreet *et al.* The impact of 3D-printed LAY-FOMM 40 and LAY-FOMM 60 on L929 cells and human oral fibroblasts. **Clinical Oral Investigations**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 1869–1877, 2021a. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00784-020-03491-2>. Acesso em: 2 set. 2023.

OBEROI, Gunpreet *et al.* The impact of 3D-printed LAY-FOMM 40 and LAY-FOMM 60 on L929 cells and human oral fibroblasts. **Clinical Oral Investigations**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 1869–1877, 2021b. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00784-020-03491-2>. Acesso em: 26 nov. 2023.

OLADAPO, Bankole I. *et al.* Microanalysis of hybrid characterization of PLA/cHA polymer scaffolds for bone regeneration. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 83, p. 106341, 2020.

ORELLANO, Maria Soledad *et al.* Recent Advances and Future Perspectives Of Porous Materials for Biomedical Applications. **Nanomedicine**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 197–200, 2022. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.2217/nnm-2021-0436>. Acesso em: 9 jun. 2024.

OU, Xiangyu *et al.* Recent Development in X-Ray Imaging Technology: Future and Challenges. **Research**, [s. l.], v. 2021, 2021. Disponível em: <https://spj.science.org/doi/10.34133/2021/9892152>. Acesso em: 10 abr. 2024.

PAI, Sabu Thomas; Claudio Paoloni; Avinash R. POROUS NANOCOMPOSITES FOR ELECTROMAGNETIC INTERFERENCE SHIELDING. [s. l.], 2024.

PAI, Avinash R. *et al.* Recent Progress in Electromagnetic Interference Shielding Performance of Porous Polymer Nanocomposites—A Review. **Energies** **2022**, Vol. **15**, Page **3901**, [s. l.], v. 15, n. 11, p. 3901, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/15/11/3901/htm>. Acesso em: 13 fev. 2024.

PAI, Avinash R. *et al.* Ultra-fast heat dissipating aerogels derived from polyaniline anchored cellulose nanofibers as sustainable microwave absorbers. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 246, p. 116663, 2020.

PAK, Tannaz *et al.* Design considerations for dynamic fluid flow in porous media experiments using X-ray computed micro tomography – A review. **Tomography of Materials and Structures**, [s. l.], v. 3, p. 100017, 2023.

PAL, Tathagata *et al.* Polyaniline coated plastic optic fiber biosensor for detection of aflatoxin B1 in nut, cereals, beverages, and body fluids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 389, p. 133897, 2023.

PALANIAPPAN, Srinivasan; JOHN, Amalraj. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 33, n. 7, p. 732–758, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670008000221>. Acesso em: 9 nov. 2018.

PALSANIYA, Shatrudhan; NEMADE, Harshal B.; DASMAHAPATRA, Ashok Kumar. Hierarchical Nylon-6/reduced graphene oxide/polyaniline nanocomposites with enhanced dielectric properties for energy storage applications. **Journal of Energy Storage**, [s. l.], v. 32, p. 101821, 2020.

PAN, Tong *et al.* Mulberry-like polyaniline-based flexible composite fabrics with effective electromagnetic shielding capability. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 188, p. 107991, 2020.

PANIGRAHI, Pravas Kumar; CHANDU, Basavaiah; PUVVADA, Nagaprasad. Recent Advances in Nanostructured Materials for Application as Gas Sensors. **ACS Omega**, [s. l.], 2023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.3c06533>. Acesso em: 14 abr. 2024.

PAPON, Easir Arafat; HAQUE, Anwarul. Review on process model, structure-property relationship of composites and future needs in fused filament fabrication. <https://doi.org/10.1177/0731684420929757>, [s. l.], v. 39, n. 19–20, p. 758–789, 2020. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0731684420929757>. Acesso em: 29 maio 2024.

PARK, Soyeon *et al.* 3D printing of polymer composites: Materials, processes, and applications. **Matter**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 43–76, 2022.

PAVEL, Ileana Alexandra; LAKARD, Sophie; LAKARD, Boris. Flexible Sensors Based on Conductive Polymers. **Chemosensors** **2022**, Vol. **10**, Page **97**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 97, 2022a. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9040/10/3/97/htm>. Acesso em: 24 mar. 2024.

PAVEL, Ileana Alexandra; LAKARD, Sophie; LAKARD, Boris. Flexible Sensors Based on

Conductive Polymers. **Chemosensors** **2022**, Vol. **10**, Page **97**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 97, 2022b. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9040/10/3/97/htm>. Acesso em: 8 jun. 2024.

PENG, Tingyu *et al.* Polymer Nanocomposite-based Coatings for Corrosion Protection. **Chemistry – An Asian Journal**, [s. l.], v. 15, n. 23, p. 3915–3941, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/asia.202000943>. Acesso em: 24 mar. 2024.

PENG, Wen; LIU, Yami; WANG, Cheng. Definition, measurement, and function of pore structure dimensions of bioengineered porous bone tissue materials based on additive manufacturing: A review. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, [s. l.], v. 10, 2022. Disponível em: <https://pmc/articles/PMC9845791/>. Acesso em: 1 jun. 2024.

PEREIRA, Tanisha; KENNEDY, John V.; POTGIETER, Johan. A comparison of traditional manufacturing vs additive manufacturing, the best method for the job. **Procedia Manufacturing**, [s. l.], v. 30, p. 11–18, 2019.

PITARU, Audrey A. *et al.* Investigating Commercial Filaments for 3D Printing of Stiff and Elastic Constructs with Ligament-Like Mechanics. **Micromachines** **2020**, Vol. **11**, Page **846**, [s. l.], v. 11, n. 9, p. 846, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2072-666X/11/9/846/htm>. Acesso em: 2 set. 2023.

PORRAS, M. Rodríguez. **ANÁLISIS TÉCNICO-ECONÓMICO DE TÉCNICAS DE FABRICACIÓN ADITIVA PARA APLICACIÓN EN DIFERENTES SECTORES INDUSTRIALES. - PDF Free Download.** [S. l.], 2012. Disponível em: <https://docplayer.es/802228-Analisis-tecnico-economico-de-tecnicas-de-fabricacion-aditiva-para-aplicacion-en-diferentes-sectores-industriales.html>. Acesso em: 18 jun. 2022.

PRÉFOL, Thibaut *et al.* Development of breathable pebax®/peg films for optimization of the shelf-life of fresh agri-food products. **Membranes**, [s. l.], v. 11, n. 9, p. 692, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0375/11/9/692/htm>. Acesso em: 18 fev. 2024.

QIAN, Changhao *et al.* A stretchable and conductive design based on multi-responsive hydrogel for self-sensing actuators. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 454, p. 140263, 2023.

QIAN, Lei; ZHANG, Haifei. Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-/nano-structured materials. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 86, n. 2, p. 172–184, 2011. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jctb.2495>. Acesso em: 24 abr. 2024.

QIAO, Chunyang *et al.* Electrical Conductivity Enhancement and Electronic Applications of 2D Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene Materials. **Advanced Materials Interfaces**, [s. l.], v. 8, n. 24, p. 2100903, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/admi.202100903>. Acesso em: 19 maio 2024.

RAHIM, Tuan Noraihan Azila Tuan *et al.* Preparation and characterization of a newly developed polyamide composite utilising an affordable 3D printer. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [s. l.], v. 34, n. 19, p. 1628–1638, 2015. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0731684415594692>. Acesso em: 10 out. 2023.

RAHMAN, Kazi Hasibur; KAR, Asit Kumar. Effect of band gap variation and sensitization process of polyaniline (PANI)-TiO<sub>2</sub> p-n heterojunction photocatalysts on the enhancement of photocatalytic degradation of toxic methylene blue with UV irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 104181, 2020.

RAJYALAKSHMI, T *et al.* Enhanced Charge Transport and Corrosion Protection Properties of Polyaniline-Carbon Nanotube Composite Coatings on Mild Steel. [s. l.], Disponível em:

<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07783-6>. Acesso em: 27 abr. 2024.

RAMALHO, João Pedro *et al.* Effects of Printing Parameters on the Quality of FFF Printed Parts with Red PLA Filaments from Different Suppliers. [*s. l.*], p. 27–48, 2023. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-13234-6\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-13234-6_3). Acesso em: 1 set. 2023.

RAMÍREZ-GONZÁLEZ, Francisco *et al.* Porous silicon gas sensors: The role of the layer thickness and the silicon conductivity. **Sensors (Switzerland)**, [*s. l.*], v. 20, n. 17, p. 1–10, 2020.

RAMÔA, Sílvia Daniela Araújo da Silva. Síntese, caracterização e avaliação da utilização de aditivo condutor nanoestruturado à base de montmorilonita/polipirrol em matriz de poliuretano termoplástico para aplicação em blindagem eletromagnética. [*s. l.*], 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/136336>. Acesso em: 28 dez. 2023.

RANDHAWA, Kawaljit Singh; PATEL, Ashwin. Influence of water absorption on mechanical properties and glass transition temperatures of polyamide6/hexagonal boron nitride composites. **International Journal of Structural Integrity**, [*s. l.*], v. 12, n. 5, p. 743–759, 2021.

RANGEL-OLIVARES, Francisco R.; ARCE-ESTRADA, Elsa M.; CABRERA-SIERRA, Román. Synthesis and Characterization of Polyaniline-Based Polymer Nanocomposites as Anti-Corrosion Coatings. **Coatings 2021, Vol. 11, Page 653**, [*s. l.*], v. 11, n. 6, p. 653, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/6/653/htm>. Acesso em: 24 mar. 2024.

RARIMA, R.; UNNIKRISHNAN, G. Poly(lactic acid)/gelatin foams by non-solvent induced phase separation for biomedical applications. **Polymer Degradation and Stability**, [*s. l.*], v. 177, p. 109187, 2020.

RASHID, Iqra A. *et al.* Electrically conductive epoxy/polyaniline composite fabrication and characterization for electronic applications. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [*s. l.*], v. 41, n. 1–2, p. 34–45, 2022. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/07316844211023991>. Acesso em: 28 abr. 2024.

RASHID, Iqra Abdul *et al.* Stretchable strain sensors based on polyaniline/thermoplastic polyurethane blends. **Polymer Bulletin**, [*s. l.*], v. 77, n. 3, p. 1081–1093, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-019-02796-x>. Acesso em: 27 abr. 2024.

RAYPAH, Muna E.; AHMED, Anas A.; OMAR, Ahmad Fairuz. Application of porous materials and structures for improving optical and thermal performance of inorganic and organic light-emitting diodes: A review. **Sensors and Actuators A: Physical**, [*s. l.*], v. 347, p. 113966, 2022.

REGLI, Sarah *et al.* Mesoporous silica encapsulation of silicon nanocrystals: Synthesis, aqueous dispersibility and drug release. **Materials Letters**, [*s. l.*], v. 115, p. 21–24, 2014.

RESTREPO, Iván *et al.* The effect of molecular weight and hydrolysis degree of poly(vinyl alcohol)(PVA) on the thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/PVA blends. **Polímeros**, [*s. l.*], v. 28, n. 2, p. 169–177, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/HSzRbt49BqyvfcRqWbmpwRf/?lang=en>. Acesso em: 1 jun. 2024.

REZA, Muhammad *et al.* Significant role of thorny surface morphology of polyaniline on adsorption of triiodide ions towards counter electrode in dye-sensitized solar cells. **New Journal of Chemistry**, [*s. l.*], v. 45, n. 13, p. 5958–5970, 2021. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/nj/d0nj06180h>. Acesso em: 24 mar. 2024.

RICHARDSONS, Coulson; **Particle Technology And Separation Processes**. [*S. l.: s. n.*],



2006. *E-book*. Disponível em: <https://www.amazon.com/Coulson-RichardsonS-Chemical-Engineering-5th/dp/818147144X>. Acesso em: 18 mar. 2024.

RISTIĆ, Ljubiša. **Sensor technology and devices**. [S. l.]: Artech House, 1994.

ROSELENA FAEZ; *et al.* **ATUALIDADES EM QUÍMICA**. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a03.pdf>. Acesso em: 9 nov. 2018.

ROY, Anurag *et al.* Polyaniline-Layered Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods as Alternative Photoanode in Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Omega**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 1130–1138, 2019. Disponível em: [/pmc/articles/PMC6647995/](https://doi.org/10.1021/acsc.3c00000). Acesso em: 3 abr. 2024.

RYAN, Kirstie R. *et al.* Additive manufacturing (3D printing) of electrically conductive polymers and polymer nanocomposites and their applications. **eScience**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 365–381, 2022.

RYBICKI, Tomasz; STEMPIEN, Zbigniew; KARBOWNIK, Iwona. EMI Shielding and Absorption of Electroconductive Textiles with PANI and PPy Conductive Polymers and Numerical Model Approach. **Energies** **2021**, Vol. **14**, Page **7746**, [s. l.], v. 14, n. 22, p. 7746, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/22/7746/htm>. Acesso em: 3 abr. 2024.

SAINI, Parveen; AROR, Manju. Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on Intrinsically Conducting Polymers, Graphene and Carbon Nanotubes. **New Polymers for Special Applications**, [s. l.], 2012.

SAINI, Monika; SHUKLA, Rajni. Silver nanoparticles-decorated NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline ternary nanocomposite for electromagnetic interference shielding. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 31, n. 7, p. 5152–5164, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-020-03075-6>. Acesso em: 27 abr. 2024.

SALEHI, Mohammad Hadi *et al.* Electrically conductive biocompatible composite aerogel based on nanofibrillated template of bacterial cellulose/polyaniline/nano-clay. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 173, p. 467–480, 2021.

SAMPATH, Udeni Gunathilake T.M. *et al.* Fabrication of Porous Materials from Natural/Synthetic Biopolymers and Their Composites. **Materials** **2016**, Vol. **9**, Page **991**, [s. l.], v. 9, n. 12, p. 991, 2016a. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/9/12/991/htm>. Acesso em: 23 abr. 2024.

SAMPATH, Udeni Gunathilake T.M. *et al.* Fabrication of Porous Materials from Natural/Synthetic Biopolymers and Their Composites. **Materials** **2016**, Vol. **9**, Page **991**, [s. l.], v. 9, n. 12, p. 991, 2016b. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/9/12/991/htm>. Acesso em: 20 abr. 2024.

SÁNCHEZ, Marta González. **AEROGELES DE GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO: NUEVOS MATERIALES PARA EL APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO**. 2018. [s. l.], 2018.

SANTANA, Leonardo *et al.* Avaliação das capacidades da impressão 3D de baixo custo na fabricação de snap-fits: uma relação de reconhecimento usuário-sistema de impressão. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/121051>. Acesso em: 29 maio 2024.

SANTANA, Leonardo *et al.* Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **RevistaMatéria**, [s. l.], 2018.

SAOUTI, Fatiha *et al.* Polyaniline thin film prepared by electrochemical polymerization

method. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 5523–5533, 2022.

SAPURINA, Irina; RIEDE, Andrea; STEJSKAL, Jaroslav. In-situ polymerized polyaniline films: 3. Film formation. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 123, n. 3, p. 503–507, 2001.

SARMA, Yallapragada Sai Swaroop; GUPTA, Nisha; BHATTACHARYA, Pallab. A composite electrode of 2D-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (MXene) and polyemeraldine salt of polyaniline for supercapacitor with high areal capacitance. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 62, n. 6, p. 1918–1926, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pen.25975>. Acesso em: 24 mar. 2024.

SCHMITZ, Debora P. *et al.* Sandwich structures based on fused filament fabrication 3D-printed polylactic acid honeycomb and poly(vinylidene fluoride) nanocomposites for microwave absorbing applications. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 44, n. 4, p. 2250–2261, 2023a. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pc.27240>. Acesso em: 21 maio 2024.

SCHMITZ, Debora P. *et al.* Sandwich structures based on fused filament fabrication 3D-printed polylactic acid honeycomb and poly(vinylidene fluoride) nanocomposites for microwave absorbing applications. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 44, n. 4, p. 2250–2261, 2023b. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pc.27240>. Acesso em: 28 dez. 2023.

SHARMA, Akashdeep *et al.* Porous materials as effective chemiresistive gas sensors. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 53, n. 5, p. 2530–2577, 2024. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2024/cs/d2cs00761d>. Acesso em: 9 jun. 2024.

SHETH, Jignesh P.; XU, Jiannong; WILKES, Garth L. Solid state structure-property behavior of semicrystalline poly(ether-block-amide) PEBAX® thermoplastic elastomers. **Polymer**, [s. l.], v. 44, n. 3, p. 743–756, 2002. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/222319599\\_Solid\\_state\\_structure-property\\_behavior\\_of\\_semicrystalline\\_polyether-block-amide\\_PEBAX\\_R\\_thermoplastic\\_elastomers](https://www.researchgate.net/publication/222319599_Solid_state_structure-property_behavior_of_semicrystalline_polyether-block-amide_PEBAX_R_thermoplastic_elastomers). Acesso em: 18 fev. 2024.

SHI, Shaohong *et al.* 3D printed polylactic acid/graphene nanocomposites with tailored multifunctionality towards superior thermal management and high-efficient electromagnetic interference shielding. **Volume 450**, [s. l.], v. 450, 7176.

SIMHA MARTYNKOVÁ, Gražyna *et al.* Polyamide 12 Materials Study of Morpho-Structural Changes during Laser Sintering of 3D Printing. **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 5, p. 810, 2021. Disponível em: </pmc/articles/PMC7961997/>. Acesso em: 10 out. 2023.

SINHA, Sayantan *et al.* Investigation of optical, electrical and electrochemical properties of polyaniline/rGO/Ag<sub>2</sub>O nanocomposite. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 107, p. 107885, 2020.

SOCCIO, Michelina *et al.* Starch/Polyaniline Biopolymer Film as Potential Intelligent Food Packaging with Colourimetric Ammonia Sensor. **Polymers 2022, Vol. 14, Page 1122**, [s. l.], v. 14, n. 6, p. 1122, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/6/1122/htm>. Acesso em: 31 maio 2024.

SOTO-OVIEDO, Mauro A. *et al.* Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 156, n. 18–20, p. 1249–1255, 2006. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/223462483\\_Antistatic\\_Coating\\_and\\_Electromagnetic\\_Shielding\\_Properties\\_of\\_a\\_Hybrid\\_Material\\_Based\\_on\\_PolyanilineOrganoclay\\_Nanocom](https://www.researchgate.net/publication/223462483_Antistatic_Coating_and_Electromagnetic_Shielding_Properties_of_a_Hybrid_Material_Based_on_PolyanilineOrganoclay_Nanocom)

posite\_and\_EPDM\_Rubber. Acesso em: 3 abr. 2024.

SPONTAK, Richard J.; PATEL, Nikunj P. Thermoplastic elastomers: Fundamentals and applications. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 5, n. 5–6, p. 333–340, 2000. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/244362876\\_Thermoplastic\\_elastomers\\_Fundamentals\\_and\\_applications](https://www.researchgate.net/publication/244362876_Thermoplastic_elastomers_Fundamentals_and_applications). Acesso em: 15 fev. 2024.

STANSBURY, Jeffrey W.; IDACAVAGE, Mike J. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. **Dental Materials**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 54–64, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564115004145>.

STARÝ, Zdeněk. Structure development in co-continuous polymer blends filled with carbon black during annealing □ Structure Development in Co-continuous Polymer Blends Filled with Carbon Black during Annealing. [s. l.], 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4965552>. Acesso em: 1 jun. 2024.

STEJSKAL, Jaroslav *et al.* In-situ polymerized polyaniline films. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 105, n. 3, p. 195–202, 1999.

STEVENS, David M. *et al.* 3D Printable Vapochromic Sensing Materials. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 167, n. 16, p. 167503, 2020. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/abc99e>. Acesso em: 9 jun. 2024.

STOUKATCH, Serguei *et al.* Low-Cost Optical pH Sensor with a Polyaniline (PANI)-Sensitive Layer Based on Commercial Off-the-Shelf (COTS) Components. **Micromachines** **2023**, Vol. 14, Page 2197, [s. l.], v. 14, n. 12, p. 2197, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2072-666X/14/12/2197/htm>. Acesso em: 3 abr. 2024.

SU, Cheng Kuan; LIN, Jou Yu. 3D-Printed Column with Porous Monolithic Packing for Online Solid-Phase Extraction of Multiple Trace Metals in Environmental Water Samples. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 92, n. 14, p. 9640–9648, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.analchem.0c00863>. Acesso em: 26 nov. 2023.

SUN, Qi *et al.* Tailored Porous Organic Polymers for Task-Specific Water Purification. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 53, n. 4, p. 812–821, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.accounts.0c00007>. Acesso em: 16 mar. 2024.

SZEWCKZYKOWSKI, Piotr; BIELIŃSKI, Marek. Terminology relating to nano-, micro- and macroporous polymer materials – an overview. **Polimery/Polymers**, [s. l.], v. 69, n. 1, p. 3–10, 2024.

TAGHIZADEH, Mohammad Taghi; NASIRIANFAR, Saeed. Mechanical, Rheological and Computational Study of PVP/PANI with Additives. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 281–296, 2020. Disponível em: [https://ijcce.ac.ir/article\\_32959.html](https://ijcce.ac.ir/article_32959.html). Acesso em: 30 maio 2024.

TALALWA, Lotfi *et al.* T 1-mapping and dielectric properties evaluation of a 3D printable rubber-elastomeric polymer as tissue mimicking materials for MRI phantoms. **Materials Research Express**, [s. l.], v. 7, n. 11, p. 115306, 2020. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/abc76f>. Acesso em: 26 nov. 2023.

TAN, Lisa Jiaying; ZHU, Wei; ZHOU, Kun. Recent Progress on Polymer Materials for Additive Manufacturing. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 30, n. 43, 2020.

TANG, Yunxin *et al.* Porous organic polymers for drug delivery: hierarchical pore structures, variable morphologies, and biological properties. **Biomaterials Science**, [s. l.], v. 10, n. 19, p.

5369–5390, 2022. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/bm/d2bm00719c>. Acesso em: 16 mar. 2024.

TANG, Cheng Chun *et al.* Synthesis, Structural and Gas Sensing Properties of Nano-Branched Coaxial Polyaniline Fibers by Electrospinning. **Advanced Materials Research**, [s. l.], v. 562–564, p. 308–311, 2012. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.562-564.308>. Acesso em: 22 jan. 2024.

TAO, Yubo *et al.* A review on voids of 3D printed parts by fused filament fabrication. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 15, p. 4860–4879, 2021.

TEKLU, Tesfamariam *et al.* Polyaniline Deposition on the Surface of Cotton Fibers: Structural Studies, Swelling Behavior, and Water Absorption Properties. **Advances in Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 2020, 2020.

TERÁN-ALCOCER, Álvaro *et al.* Electrochemical Sensors Based on Conducting Polymers for the Aqueous Detection of Biologically Relevant Molecules. **Nanomaterials** 2021, Vol. 11, Page 252, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 252, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/1/252/htm>. Acesso em: 24 mar. 2024.

TOFAIL, Syed A.M. *et al.* Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. **Materials Today**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 22–37, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702117301773>.

TONG, Xingcun Colin. Advanced Materials and Design for Electromagnetic Interference Shielding. **Advanced Materials and Design for Electromagnetic Interference Shielding**, [s. l.], 2016. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420073591/advanced-materials-design-electromagnetic-interference-shielding-xingcun-colin-tong>. Acesso em: 30 maio 2024.

TRUONG, Duy H. *et al.* In situ fabrication of electrically conducting bacterial cellulose-polyaniline-titanium-dioxide composites with the immobilization of *Shewanella xiamenensis* and its application as bioanode in microbial fuel cell. **Fuel**, [s. l.], v. 285, p. 119259, 2021.

TSIOPTSIAS, Costas *et al.* Thermal Behavior of Poly(vinyl alcohol) in the Form of Physically Crosslinked Film. **Polymers** 2023, Vol. 15, Page 1843, [s. l.], v. 15, n. 8, p. 1843, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/8/1843/htm>. Acesso em: 27 maio 2024.

TURNER, Brian N.; STRONG, Robert; GOLD, Scott A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. **Rapid Prototyping Journal**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 192–204, 2014. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/262574645\\_A\\_review\\_of\\_melt\\_extrusion\\_additive\\_manufacturing\\_processes\\_I\\_Process\\_design\\_and\\_modeling](https://www.researchgate.net/publication/262574645_A_review_of_melt_extrusion_additive_manufacturing_processes_I_Process_design_and_modeling). Acesso em: 23 mar. 2024.

VEENSTRA, Harm *et al.* On the mechanical properties of co-continuous polymer blends: experimental and modelling. **Polymer**, [s. l.], v. 41, n. 5, p. 1817–1826, 2000.

VENDITTO, Vincenzo; VAIANO, Vincenzo; SACCO, Olga. Monolithic Porous Organic Polymer-Photocatalyst Composites for Applications in Catalysis. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. e202301118, 2024. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cctc.202301118>. Acesso em: 16 mar. 2024.

VENMATHI MARAN, Balu Alagar; JEYACHANDRAN, Sivakamavalli; KIMURA, Masanari. A Review on the Electrospinning of Polymer Nanofibers and Its Biomedical Applications. **Journal of Composites Science** 2024, Vol. 8, Page 32, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 32, 2024. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2504-477X/8/1/32/htm>. Acesso em: 24 abr. 2024.

VERMA, Arunima *et al.* A review of composite conducting polymer-based sensors for detection of industrial waste gases. **Sensors and Actuators Reports**, [s. l.], v. 5, p. 100143, 2023.

VIDAKIS, Nectarios *et al.* Fused Filament Fabrication 3D printed polypropylene/ alumina nanocomposites: Effect of filler loading on the mechanical reinforcement. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 109, p. 107545, 2022.

VIJAYALAKSHMI, S. *et al.* Structural, electrical, and photocatalytic investigations of PANI/ZnO nanocomposites. **Ionics**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 2967–2977, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11581-021-04041-w>. Acesso em: 27 abr. 2024.

WALLACE, Gordon G. *et al.* Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems, Second Edition. **Conductive Electroactive Polymers**, [s. l.], 2002. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420031898/conductive-electroactive-polymers-gordon-wallace-peter-teasdale-geoffrey-spinks-leon-kane-maguire>. Acesso em: 23 mar. 2024.

WALLACE, Gordon G *et al.* **Conductive electroactive polymers: Intelligent Materials Systems**. 2nd. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2003.

WANG, Yan *et al.* 3D-printing of segregated carbon nanotube/polylactic acid composite with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical performance. **Volume 197**, [s. l.], v. 197, 21850BC.

WANG, Ming *et al.* Construction, mechanism and prospective of conductive polymer composites with multiple interfaces for electromagnetic interference shielding: A review. **Carbon**, [s. l.], v. 177, p. 377–402, 2021.

WANG, Shilong *et al.* Crushing and densification of rapid prototyping polylactide foam: Meso-structural effect and a statistical constitutive model. **Mechanics of Materials**, [s. l.], v. 127, p. 65–76, 2018.

WANG, Shu *et al.* Development and Testing of an Ultrasound-Compatible Cardiac Phantom for Interventional Procedure Simulation Using Direct Three-Dimensional Printing. **3D Printing and Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 269–278, 2020. Disponível em: <https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/3dp.2019.0097>. Acesso em: 26 nov. 2023.

WANG, Xue *et al.* Effect of Porosity on Mechanical Properties of 3D Printed Polymers: Experiments and Micromechanical Modeling Based on X-ray Computed Tomography Analysis. **Polymers 2019, Vol. 11, Page 1154**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 1154, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/7/1154/htm>. Acesso em: 26 maio 2024.

WANG, Shichao *et al.* Enhanced thermoelectric properties of polyaniline/polypyrrole/carbon nanotube ternary composites by treatment with a secondary dopant using ferric chloride †. **This journal is Cite this: J. Mater. Chem. C**, [s. l.], v. 528, p. 528, 2020.

WANG, Yu *et al.* Microphase separation/crosslinking competition-based ternary microstructure evolution of poly(ether-b-amide). **RSC Advances**, [s. l.], v. 11, n. 12, p. 6934–6942, 2021. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/ra/d0ra10627e>. Acesso em: 18 fev. 2024.

WANG, Yanmin *et al.* Sensors based on conductive polymers and their composites: a review. **Polymer International**, [s. l.], v. 69, n. 1, p. 7–17, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pi.5907>. Acesso em: 24 mar. 2024.

WANG, Yangyong; JING, Xinli. Intrinsically conducting polymers for electromagnetic

interference shielding. **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 344–351, 2005. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pat.589>. Acesso em: 13 fev. 2024.

WIBOWO, Arie *et al.* 3D Printing of Polycaprolactone–Polyaniline Electroactive Scaffolds for Bone Tissue Engineering. **Materials** **2020**, Vol. **13**, Page **512**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 512, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/3/512/htm>. Acesso em: 9 jun. 2024.

WOHLERS, Terry; GORNET, Tim. Wohlers Report2017: History of additive manufacturing. **Wohlers Associate**, [s. l.], 2014.

WONG, Yung Cheng *et al.* Review—Conducting Polymers as Chemiresistive Gas Sensing Materials: A Review. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 167, n. 3, p. 037503, 2020. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0032003JES>. Acesso em: 24 mar. 2024.

XU, Zichen *et al.* Investigation on the role of different conductive polymers in supercapacitors based on a zinc sulfide/reduced graphene oxide/conductive polymer ternary composite electrode. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 3122–3129, 2020. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/ra/c9ra07842h>. Acesso em: 27 abr. 2024.

YANG, Hao Cheng *et al.* Thermally induced phase separation of poly(vinylidene fluoride)/diluent systems: Optical microscope and infrared spectroscopy studies. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [s. l.], v. 51, n. 19, p. 1438–1447, 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/polb.23347>. Acesso em: 24 abr. 2024.

YASUDA, Tomoki *et al.* Machine learning and data-driven characterization framework for porous materials: Permeability prediction and channeling defect detection. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 420, p. 130069, 2021.

YE, Jun Yan *et al.* Synthesis and Characterization of N-Substituted Polyether- Block-Amide Copolymers. **Materials (Basel, Switzerland)**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 1–17, 2021. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33562097/>. Acesso em: 18 fev. 2024.

YIN, Jianjun *et al.* A Review of Electromagnetic Shielding Fabric, Wave-Absorbing Fabric and Wave-Transparent Fabric. **Polymers**, [s. l.], v. 14, n. 3, 2022. Disponível em: </pmc/articles/PMC8838001/>. Acesso em: 8 jun. 2024.

YIN, Sixing *et al.* Enhancing Thermoelectric Performance of Polyaniline/Single-Walled Carbon Nanotube Composites via Dimethyl Sulfoxide-Mediated Electropolymerization. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 3930–3936, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.0c19100>. Acesso em: 27 abr. 2024.

YOU, Jiseon *et al.* 3D printed components of microbial fuel cells: Towards monolithic microbial fuel cell fabrication using additive layer manufacturing. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, [s. l.], v. 19, p. 94–101, 2017.

ZADEH, Maryam Kahvazi *et al.* Corrosion performance of polypyrrole-coated metals: A review of perspectives and recent advances. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 274, p. 116723, 2021.

ZHANG, Tao *et al.* Emulsion Templating: Porous Polymers and beyond. **Macromolecules**, [s. l.], v. 52, n. 15, p. 5445–5479, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.macromol.8b02576>. Acesso em: 24 abr. 2024.

ZHANG, Huanrong *et al.* Recent Progresses on Applications of Conducting Polymers for Modifying Electrode of Rechargeable Batteries. **Advanced Energy and Sustainability Research**, [s. l.], v. 2, n. 11, p. 2100088, 2021. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aesr.202100088>. Acesso em: 24 mar. 2024.

ZHANG, Kunyu *et al.* Supertoughened renewable PLA reactive multiphase blends system: Phase morphology and performance. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 6, n. 15, p. 12436–12448, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/am502337u>. Acesso em: 18 fev. 2024.

ZHANG, Haixin *et al.* Thermal annealing induced enhancement of electrical properties of a co-continuous polymer blend filled with carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 167, p. 522–528, 2018.

ZHANG, Yang; PAN, Tong; YANG, Zhangjing. Flexible polyethylene terephthalate/polyaniline composite paper with bending durability and effective electromagnetic shielding performance. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 389, p. 124433, 2020.

ZHAO, Jia *et al.* 3D flower-like hollow CuS@PANI microspheres with superb X-band electromagnetic wave absorption. **Journal of Materials Science & Technology**, [s. l.], v. 126, p. 141–151, 2022.

ZHAO, Jia; LI, Ming; GAO, Xiaogang. Construction of SnO<sub>2</sub> nanoparticle cluster@PANI core-shell microspheres for efficient X-band electromagnetic wave absorption. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 915, p. 165439, 2022.

ZHENG, Junxing *et al.* Laboratory-on-a-smartphone for estimating angularity of granular soils. **Acta Geotechnica**, [s. l.], v. 17, n. 7, p. 2651–2674, 2022.

ZHOU, Longfei *et al.* Additive Manufacturing: A Comprehensive Review. **Sensors 2024, Vol. 24, Page 2668**, [s. l.], v. 24, n. 9, p. 2668, 2024. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/24/9/2668/htm>. Acesso em: 26 maio 2024.

ZHOU, Xinru *et al.* Polyaniline-coated cotton knitted fabric for body motion monitoring. **Sensors and Actuators A: Physical**, [s. l.], v. 321, p. 112591, 2021.

ZHOU, Shixiang *et al.* Programmable and Modularized Gas Sensor Integrated by 3D Printing. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 124, n. 6, p. 3608–3643, 2024. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemrev.3c00853>. Acesso em: 9 jun. 2024.

ZHOU, Muchu; BANDEGI, Alireza; FOUDAZI, Reza. Control of pore interconnectivity in emulsion-templated porous polymers. **Polymer**, [s. l.], v. 281, p. 126085, 2023.

## APÊNDICE A – Micrografias

### Micrografias do filamento (seção 4.1.2.1)

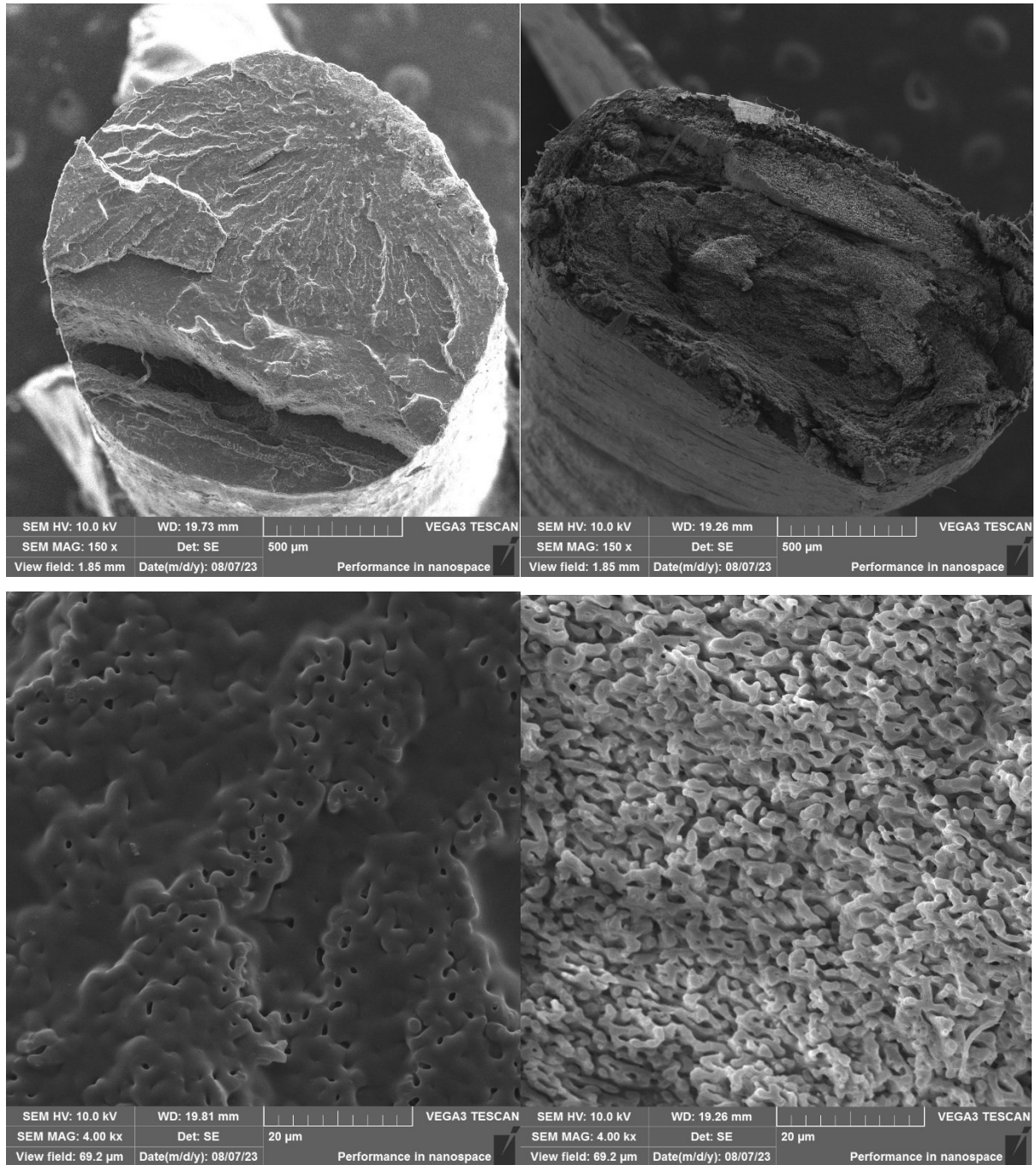


Figura 83 – Imagens de SEM dos filamentos antes (a e c) e após a extração do PVA (b e d).



Micrografia das peças impressas (seção 4.2.4)

Superfície:

Impressa

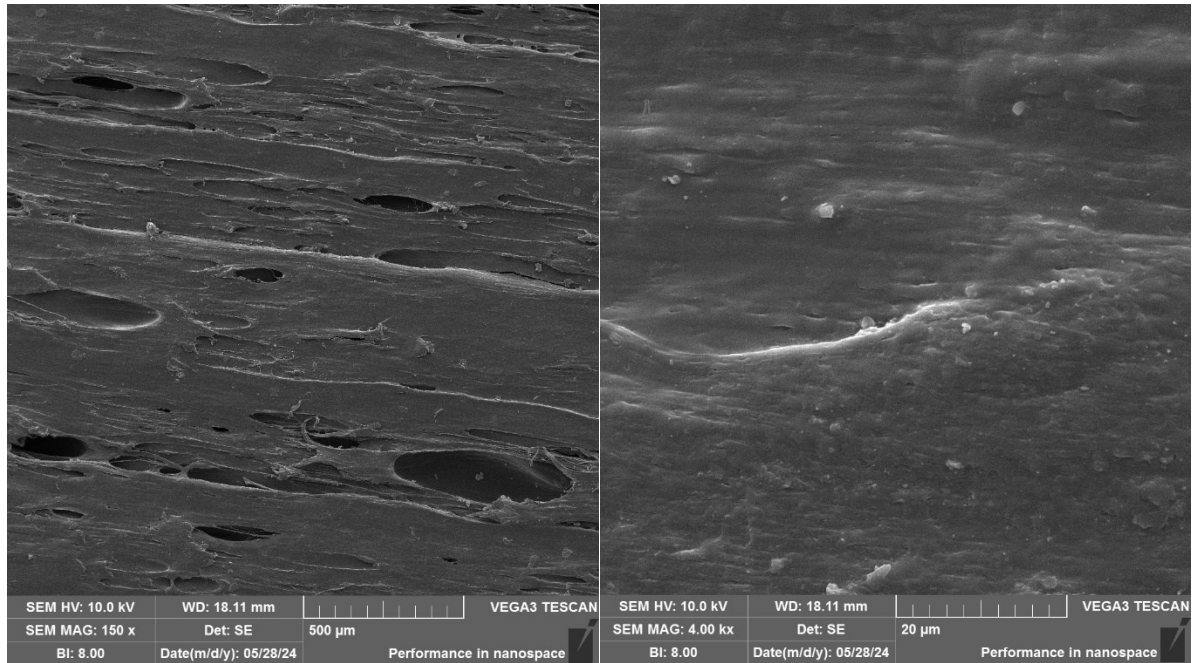


Figura 84 – Imagens de MEV de amostras impressas.

Após extração do PVA

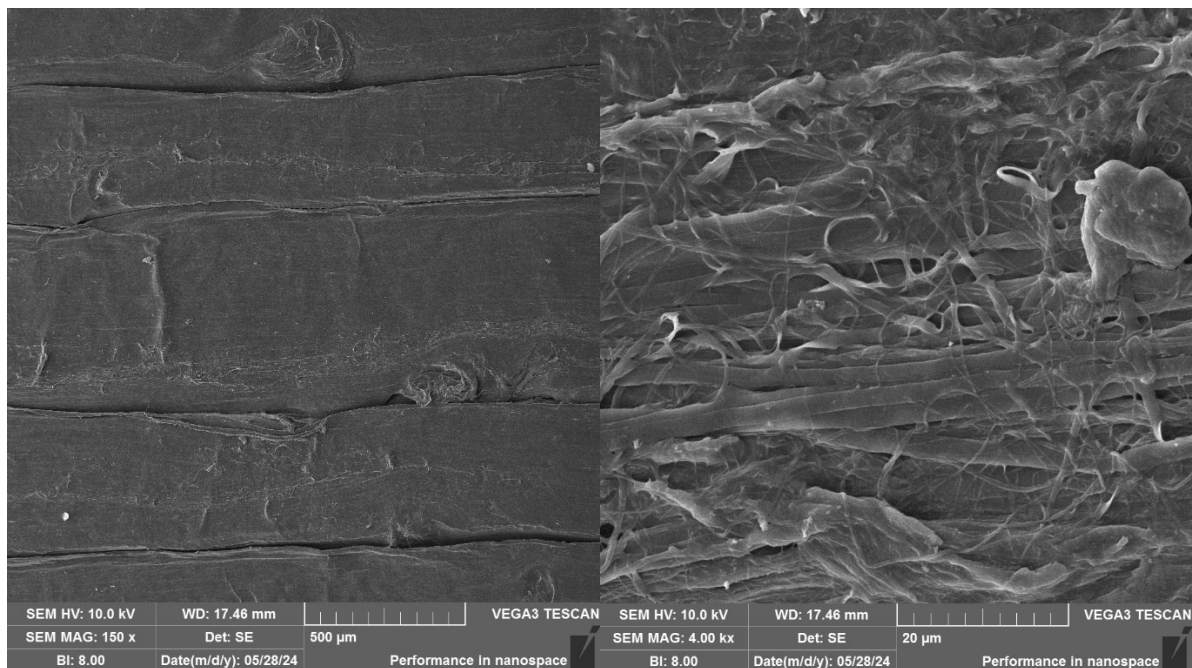


Figura 85 – Imagens de MEV de amostras após a extração.

Após revestimento com PANI

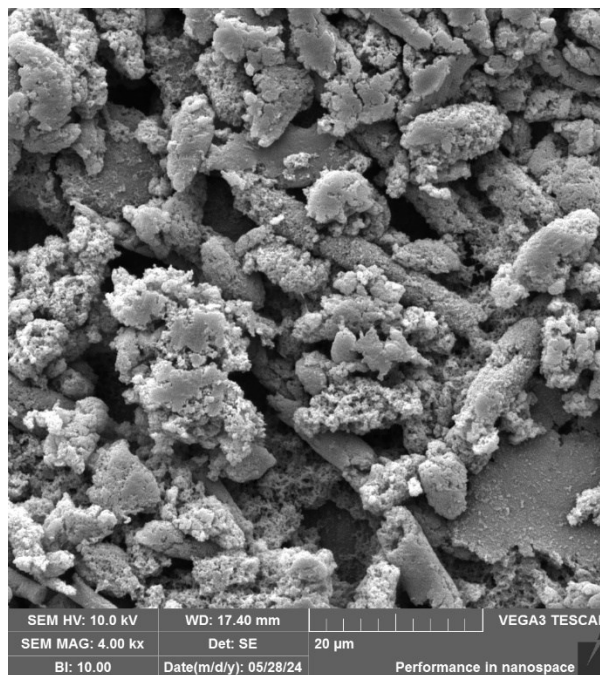
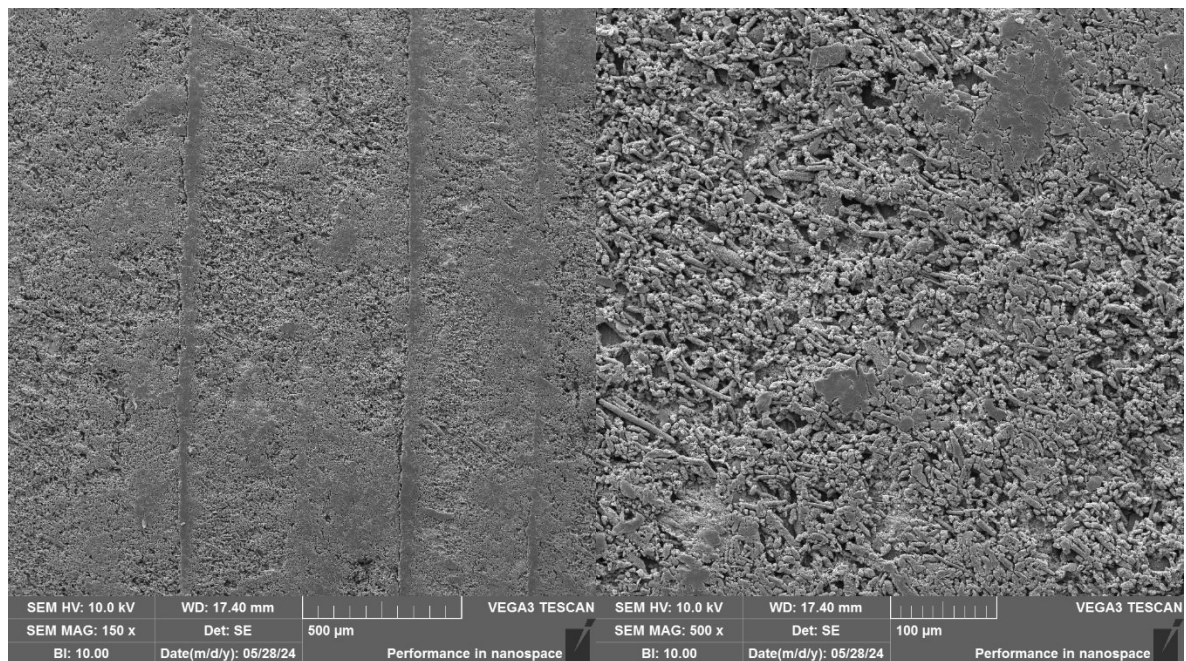


Figura 86 – Imagens de MEV de amostras revestidas com PANI.

Fratura Criogênica:

Amostra após impressão:



Figura 87 – Imagens de MEV de amostras impressas na zona da fratura.

Amostra após extração do PVA:

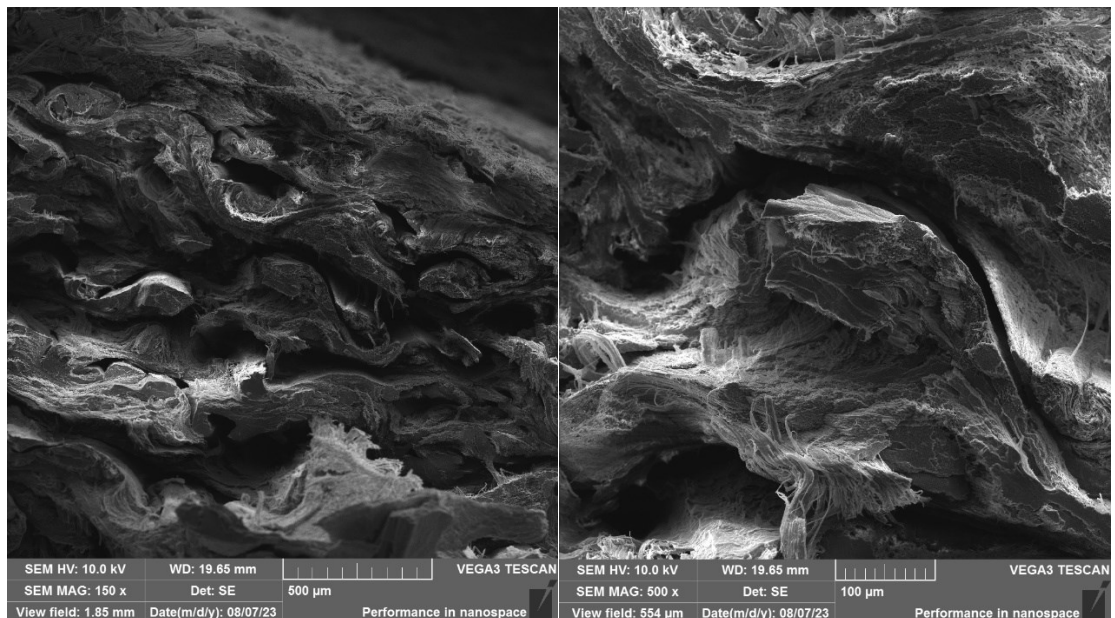


Figura 88 – Imagens de MEV de amostras após a extração na zona da fratura.

Amostra após revestimento com PANI:

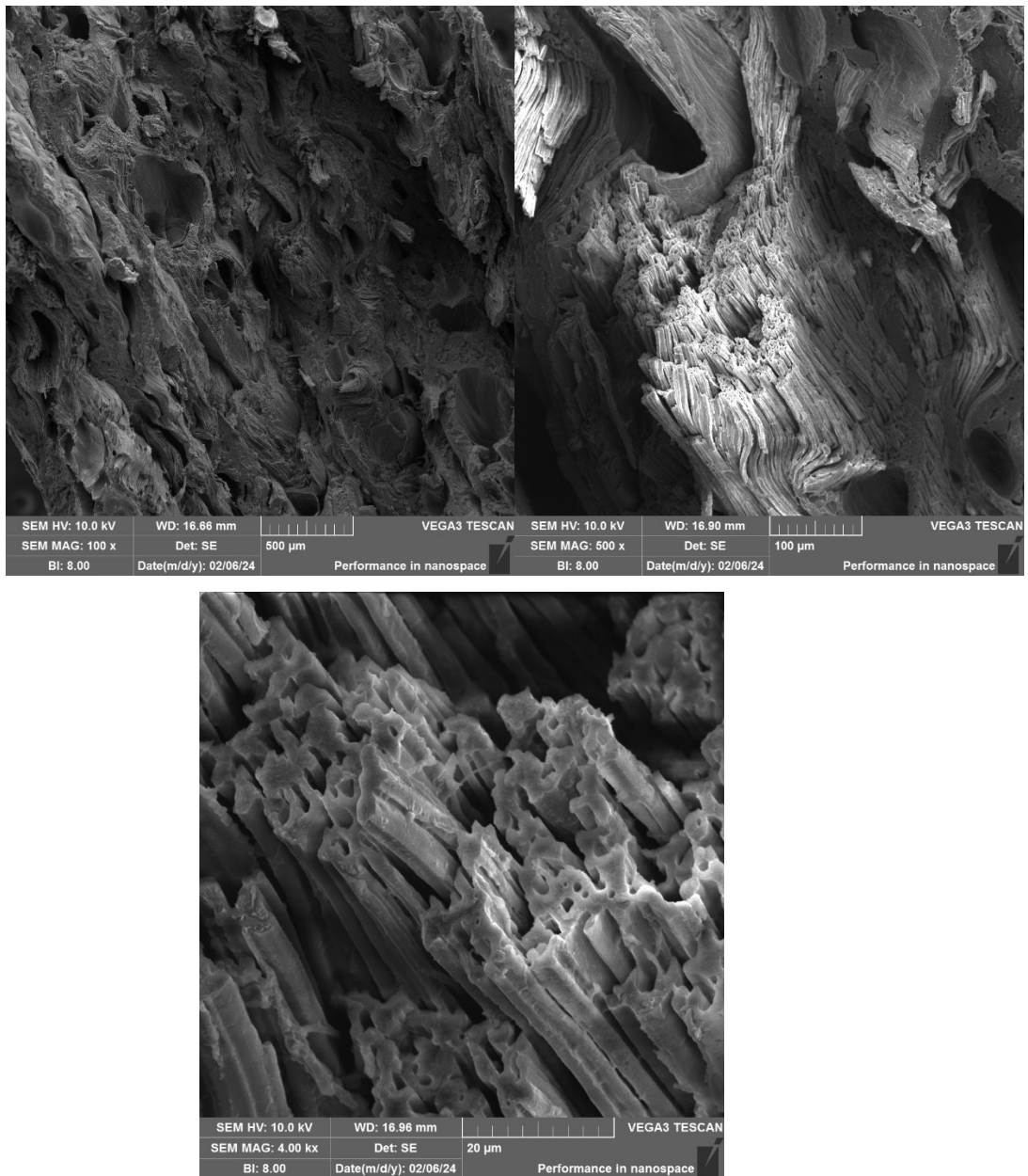


Figura 89 – Imagens de MEV de amostras após o revestimento na zona da fratura.

Dispositivos sensoriais (seção 4.3.2.1)

**Razão molar oxidante monômero 2:1**

Superfície

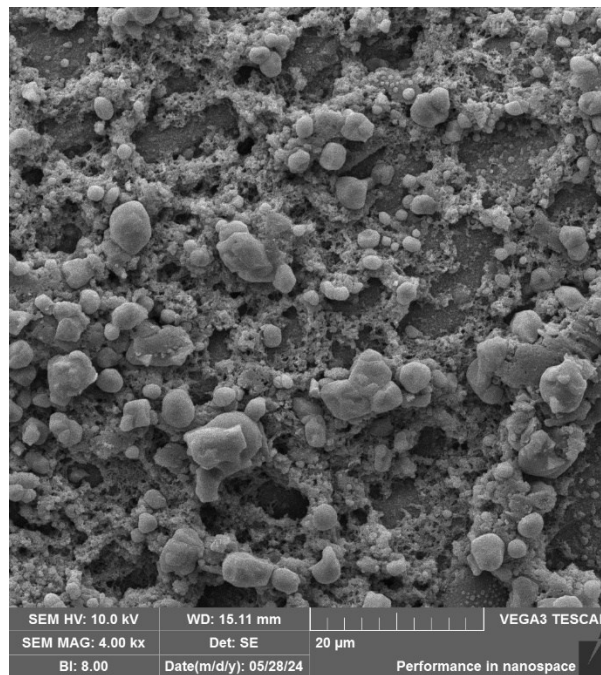
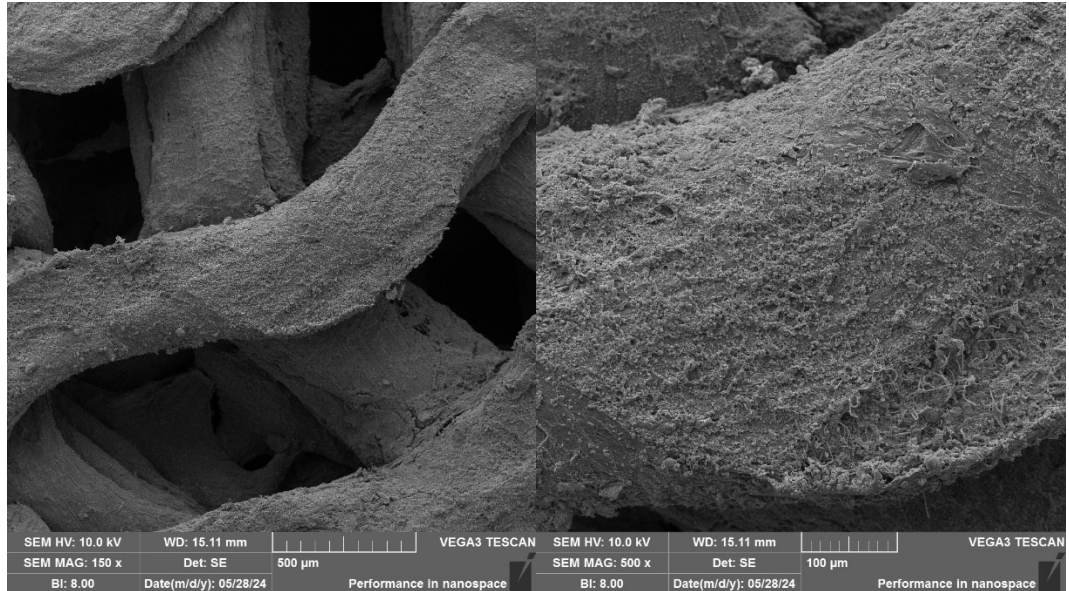


Figura 90 – Imagens de MEV da superfície de sensores revestidos.



## Fratura criogênica

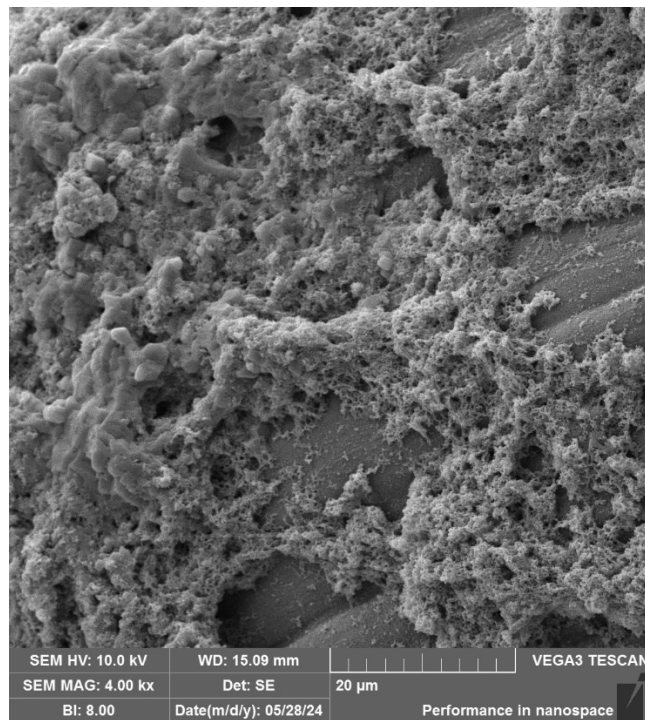
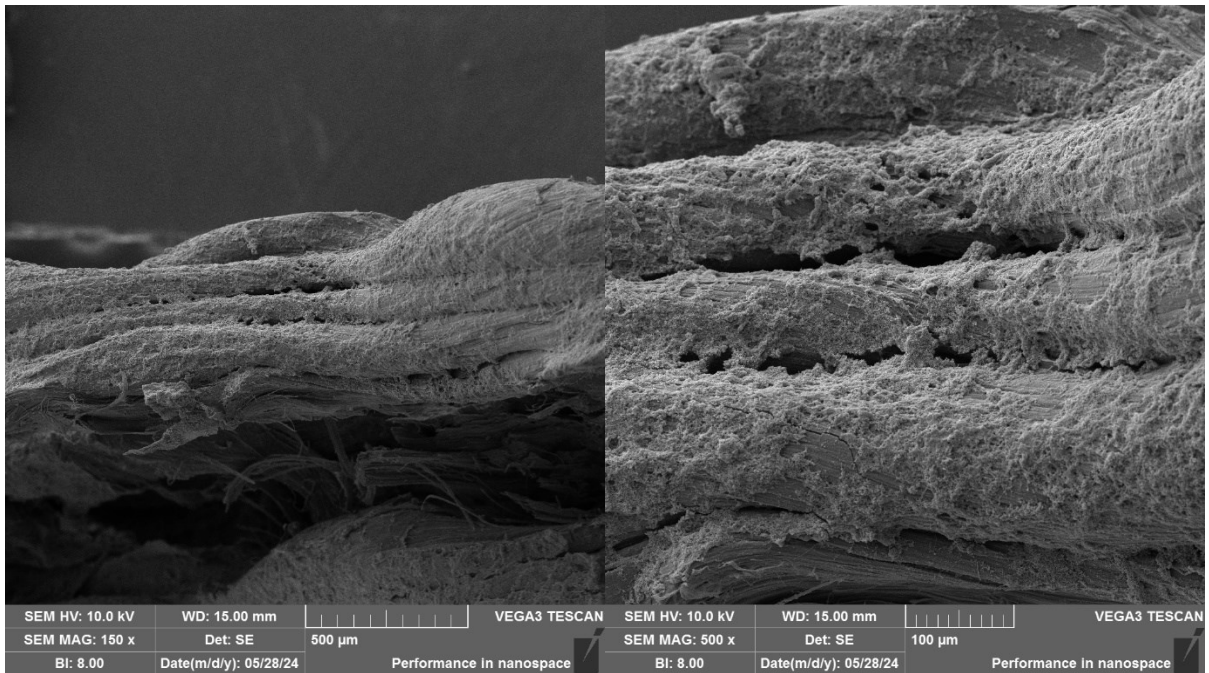


Figura 91 – Imagens de MEV da zona da fratura de sensores revestidos.

Razão molar oxidante monómero 2:0,5  
Superfície

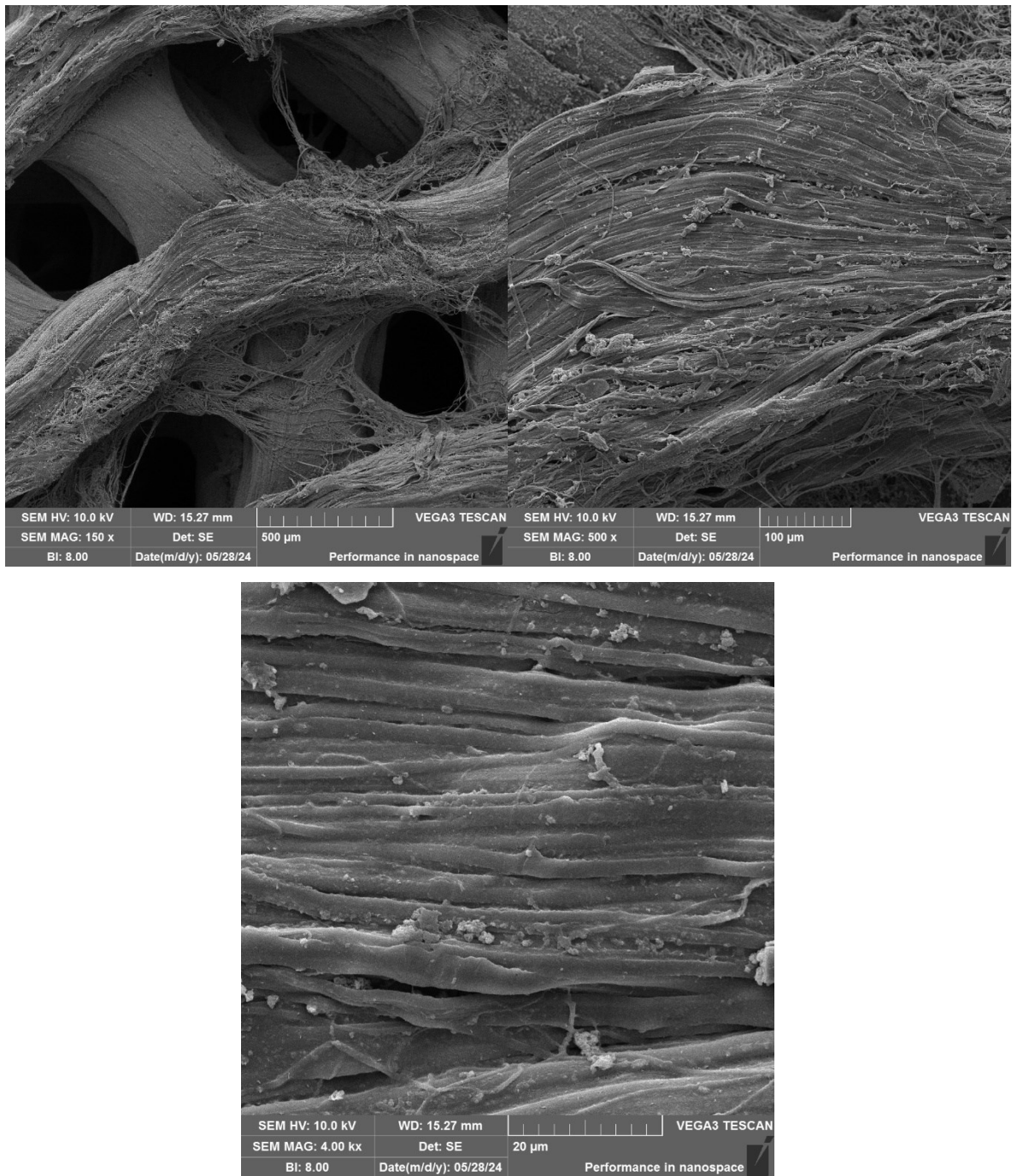


Figura 92 – Imagens de MEV da superfície de sensores revestidos.

## Fratura criogênica

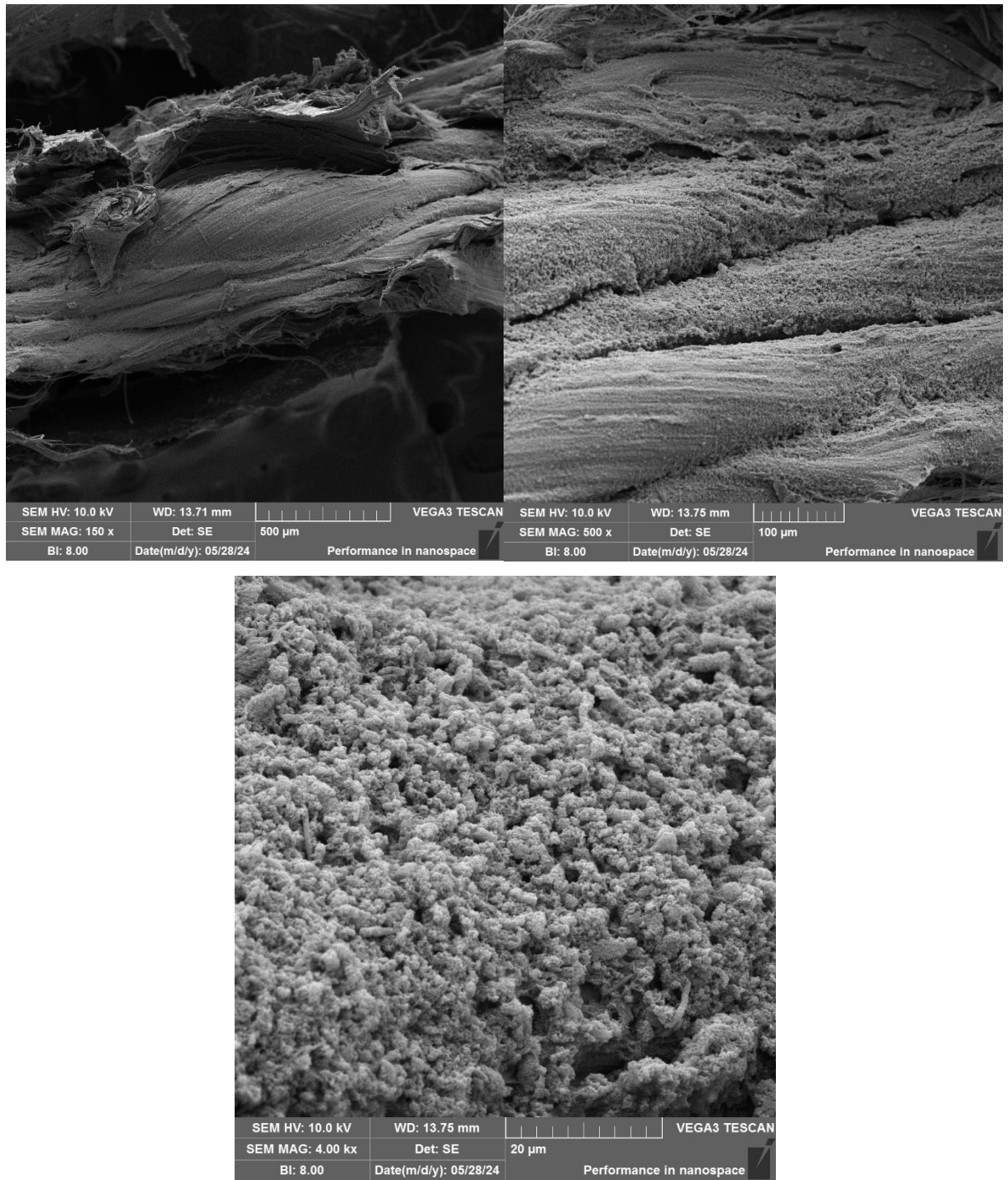


Figura 93 – Imagens de MEV da zona da fratura de sensores revestidos.