



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

Arthur de Carvalho Cruzeiro

**Polimerização *in situ* de anilina como pós-tratamento funcional para  
o revestimento de peças fabricadas por Impressão 3D por extrusão  
para produção de componentes eletroativos**

FLORIANÓPOLIS

2024

Arthur de Carvalho Cruzeiro

Dissertação submetida ao Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Coorientador: Dr. Leonardo Santana

FLORIANÓPOLIS

2024

Cruzeiro, Arthur de Carvalho

Polimerização in situ de anilina como pós-tratamento funcional para o revestimento de peças fabricadas por Impressão 3D por extrusão para produção de componentes eletroativos / Arthur de Carvalho Cruzeiro ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra, 2024.

136 p.

Dissertação (mestrado) - 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. Fabricação por filamento fundido. 4. PANi. 5. Revestimento. I. Barra, Guilherme Mariz de Oliveira. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Arthur de Carvalho Cruzeiro

**Polimerização in situ de anilina como pós-tratamento funcional para o revestimento de peças fabricadas por Impressão 3D por extrusão para produção de componentes eletroativos**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 12 de julho de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Claudia Merlini  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Dr. Edwin Marcelo Ocaña Garzón  
Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE)

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

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a  
assinatura digital

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

Florianópolis, 2024.

Esse trabalho é dedicado a minha família.  
Obrigado por serem minha fonte de inspiração  
diária e por sempre acreditarem em mim. Vocês me  
inspiram a ser minha melhor versão todos os dias.

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

A partir dessa dissertação, foi produzido o artigo: “Functional post-treatment of extrusion-based 3D printed parts: Polyaniline (PAni) as a coating for thermoplastics components”. Artigo foi publicado na revista Rapid Prototyping e está catalogada sob o DOI: < <https://doi.org/10.1108/RPJ-11-2023-0413>>.

## AGRADECIMENTOS

Às mulheres da família Carvalho que me inspiram com sua coragem e força. Miriam, Ester, Sophia, Beatriz e Camila, vocês são meus maiores exemplos de determinação, sempre me ensinando as virtudes de como trilhar a vida com determinação e integridade. Não cabem palavras aqui para expressar toda minha gratidão. Amo vocês com todo meu coração.

Ao meu pai, Ary. Nunca vou me esquecer das conversas que sempre instigaram minha curiosidade e busca incansável por novos saberes. Obrigado por me ensinar o valor do conhecimento e por me acolher por inteiro. É um privilégio e honra ter você como pai, mentor e amigo. Te amo.

Às pessoas incríveis que me apoiaram nessa jornada. Sem a amizade e companheirismo de vocês a vida perde a cor. Obrigado pelas incríveis memórias que construímos, que sempre enchem meu coração e acendem minha alma.

A Universidade Federal de Santa Catarina, que me deu um lar, mesmo longe de casa. Reforço aqui meu compromisso de utilizar os saberes que adquiri aqui para tornar o mundo um lugar melhor e auxiliar em como puder no progresso da ciência em nosso país.

Ao professor Guilherme Mariz de Oliveira Barra, por ser um líder exemplar. É um privilégio diário poder fazer parte da sua equipe e estar no seu convívio. Obrigado por me acolher desde o primeiro momento, me ajudando a ser um profissional e ser humano melhor.

Ao Grupo de Pesquisa em Polímeros e Manufatura Aditiva, em especial aos meus colegas e amigos Leonardo Santana, Danay Manzo e Sílvia Ramôa. Obrigado por sempre alegrarem meus dias e pelas contribuições inestimáveis para este trabalho. A minha admiração e apreciação por vocês é imensurável.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (PPGMAT) da Universidade

Federal de Santa Catarina pelo apoio a esta pesquisa e por fomentar o desenvolvimento científico e tecnológico nacional.

E a todos que contribuíram ao longo da minha jornada até a realização dessa dissertação.

Obrigado!

Arthur de Carvalho Cruzeiro

## RESUMO

A combinação entre o poder de customização paramétrica/geométrica da Impressão 3D por extrusão, em especial dos sistemas baseados na Fabricação por Filamento Fundido (FFF), com a facilidade de síntese e propriedades elétricas tunáveis da polianilina (PAni) é de grande interesse tecnológico para aplicações funcionais. Todavia, a incorporação de PAni no processo de Impressão 3D é limitada pela estrutura rígida desse material afeta sua processabilidade e incorporação ao insumo. Nesse tocante, a literatura relata dificuldades no controle da precisão dimensional e estabilidade dimensional das peças fabricadas. O objetivo deste trabalho foi a análise de uma nova abordagem para superar essas limitações. Especificamente, o revestimento de peças produzidas por FFF com PAni via polimerização oxidativa *in situ* de anilina para produção de componentes eletroativos. Inicialmente, filamentos de Polietileno Tereftalato Glicol (PETG) e Polipropileno (PP) foram selecionados para análise. Em seguida, três etapas experimentais foram realizadas. Na primeira etapa foram analisadas a seleção do material e método de revestimento. Para isso, amostras densas, com e sem revestimento de PAni, foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia por infravermelho (FTIR), perfilometria, interferometria, goniometria e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os efeitos da PAni sobre as propriedades dos substratos foram determinados a partir da comparação entre as propriedades de amostras com e sem revestimento. Paralelamente, foi realizado um estudo prático para análise métodos de revestimento. Nesse estudo, amostras de PETG e PP foram revestidas por cinco métodos diferentes. Esses métodos foram elaborados a partir de variações no regime de agitação, utilização de dispositivos de auxílio e disposição de amostras. Essas amostras passaram por testes de arrancamento. Método de 4-pontas, colorimetria e gravimetria foram então utilizados para avaliar a condutividade elétrica (CE), as variações de massa durante o revestimento (VMR) e testes de arrancamento (VMT) e adesão de PAni ao substrato. Os resultados foram avaliados por análise de variância (ANOVA) para selecionar o filamento e método de revestimento utilizados nas etapas seguintes. Na segunda etapa foi realizado um estudo paramétrico sobre a influência dos parâmetros de impressão no revestimento de amostras porosas. Nesse estudo, cinco parâmetros do processo FFF foram selecionados para análise. Uma metodologia Taguchi (arranjo ortogonal L27) foi aplicada para estabelecer as condições experimentais. A CE e massa de PAni incorporada (MI) foram utilizadas como indicadores de performance. ANOVA e testes post-hoc de Tukey foram utilizados para identificar os melhores níveis para cada parâmetro e estabelecer um modelo de verificação. Por fim, na terceira etapa, foi realizado um estudo sobre a viabilidade tecnológica das amostras revestidas em aplicações de detecção de gases e blindagem eletromagnética. Verificou-se que o filamento de PETG e a ausência de agitação por 22 horas após as primeiras duas horas de agitação levaram às melhores respostas de CE, VMR e VMT. A escolha do filamento foi atribuída a propriedades favoráveis do PETG em relação ao PP, sobretudo, sua menor energia superficial. No estudo paramétrico, identificou-se que apenas a estratégia de preenchimento e espessura de camada exercem influência significativa sobre a CE e MI em peças porosas. Por fim, foi identificado que as amostras porosas são eficazes na detecção de vapor de amônia (NH<sub>3</sub>), apresentando sensibilidades de 622,4. Por outro lado, a eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE) não foi melhorada pelo revestimento com PAni.

**Palavras-chave:** Manufatura aditiva; fabricação por filamento fundido; PETG; PP; PAni; polimerização *in situ*; revestimento.

## ABSTRACT

The combination of the parametric/geometric customization power of extrusion 3D printing, especially systems based on Fused Filament Fabrication (FFF), with the ease of synthesis and tunable electrical properties of polyaniline (PAni) is of great technological interest for functional applications. However, the incorporation of PAni into the 3D printing process is limited by the rigid structure of this material, which affects its processability and incorporation into the feedstock. In this respect, the literature reports difficulties in controlling the dimensional accuracy and dimensional stability of manufactured parts. The aim of this study was to analyze a novel approach to overcome these limitations. Specifically, the coating of parts produced by FFF with PAni via *in situ* oxidative polymerization of aniline for the production of electroactive components. Initially, filaments of Glycol-modified Polyethylene Terephthalate (PETG) and Polypropylene (PP) were selected for analysis. The methodology was divided into three experimental stages. The first stage aimed to select the material and coating method used in the following stages. To this end, dense samples, with and without PAni coating, were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR), profilometry, interferometry, goniometry and scanning electron microscopy (SEM). The effects of PAni on the properties of the substrates were determined by comparing the properties of samples with and without the coating. Also in the first stage, a practical study was carried out to analyze coating methods. In this study, dense PETG and PP samples were coated using five different methods. These methods were based on variations in the stirring regime, the use of auxiliary devices (such as supports and flow control devices) and the arrangement of samples (in different containers or in the same container). These samples underwent pull-out tests. The 4-point method, colorimetry and gravimetry were then used to assess electrical conductivity (EC), mass variations during coating (VMR) and pull-off tests (VMT) and PAni adhesion to the substrate. The results of these experiments were evaluated by analysis of variance (ANOVA) to select the filament and coating method used in the following experimental stages. In the second stage, the second practical study was carried out, to investigate the influence of printing parameters on the coating of porous samples. In this study, five parameters of the FFF process, with three levels each, were selected for analysis. A Taguchi methodology (L27 orthogonal array) was applied to determine the experimental conditions. Electrical conductivity and mass of incorporated PAni (MI) were used as performance indicators. From these results, ANOVA and Tukey's post-hoc tests were used to identify the best levels for each parameter and establish a verification model. Finally, in the third stage, the last practical study was carried out, regarding the technological feasibility of coated samples in gas detection and electromagnetic shielding applications. It was found that the use of PETG and the absence of agitation for 22 hours after the first two hours of agitation led to the best EC, VMR and VMT responses. In this respect, the absence of agitation seems to favor the diffusion, fixation and organization of PAni on the substrate surface. The choice of filament was attributed to the favorable properties of PETG compared to PP, especially its lower surface energy. In the parametric study, it was identified that only the infill pattern and layer thickness have a significant influence on EC and MI in porous parts. Finally, the porous samples were found to be effective in detecting ammonia (NH<sub>3</sub>) vapor, with output sensitivities of 622.4. On the other hand, electromagnetic shielding efficiency (EMI SE) was not improved by coating with PAni.

**Keywords:** Additive manufacturing; PETG; PP; PAni; *in situ* polymerization; coating.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Condutividade elétrica de polímeros intrinsecamente condutores em comparação a outros materiais. ....	27
Figura 2 – Estrutura química da unidade de repetição de alguns polímeros condutores. ....	28
Figura 3 – Estrutura química geral das polianilinas. ....	28
Figura 4 – Produtos a base de polianilina. a) scaffolds compósitos de PAni/policaprolactona impressos por FFF (WIBOWO et al., 2020); (b) Supercapacitores compósitos de PAni/óxido de grafeno produzidos por escrita direta com tinta (WANG et al., 2018); (c) Dispositivos eletrocromáticos a base de PANI sujeitos a voltagens de +2 e -2V produzidos por jato de aglutinante (SHIM et al., 2008). ....	30
Figura 5 – Representação esquemática de sistema de síntese eletroquímica de polímeros condutores. ....	31
Figura 6 – Ilustração esquemática da dispersão (a) segregada e (b) aleatória de uma rede condutora em um compósito polimérico condutor. ....	33
Figura 7 – Representação esquemática das técnicas de manufatura aditiva: a) jato aglutinante, b) extrusão de material, c) deposição por energia direta d) fotopolimerização em cuba, e) laminação em folha e f) fusão em leito de pó. ....	35
Figura 8 – Representação esquemática de um sistema de fabricação por filamento fundido. ....	38
Figura 9 – Representação esquemática dos principais parâmetros do processo de fabricação por filamento fundido. ....	41
Figura 10 – Técnicas de modificação superficial utilizadas em polímeros. ....	44
Figura 11 – Metodologia proposta para desenvolvimento de técnica de revestimento de peças fabricadas por fabricação por filamento fundido via polimerização <i>in situ</i> de Ani. ....	56
Figura 12 – Aparato experimental utilizado para destilação de PAni. ....	58
Figura 13 – Impressora 3D <i>Creality</i> <sup>®</sup> modelo <i>CR-5 Pro</i> . ....	59
Figura 14 – Representação esquemática da preparação das peças FFF e revestimento via polimerização <i>in situ</i> de PAni. ....	61
Figura 15 – Sistema utilizado para infiltração assistida por vácuo de amostras porosas. ....	62
Figura 16 – Definição do ângulo de contato a partir da equação de Young e propriedades relacionadas a essa grandeza. ....	65
Figura 17 – Amostra utilizada para ensaio dinâmico-mecânico. ....	67
Figura 18 – Representação esquemática de um ensaio de arrancamento. 1) Uma amostra densa de substrato é revestida com PAni via polimerização <i>in situ</i> de Ani; 2) Uma fita adesiva é colada sobre	

a superfície revestida da amostra; 3) A superfície da análise deve ser completamente revestida com a fita adesiva; 4) A fita é removida, fazendo com que parte da PANi seja removida da superfície de análise; 5) a superfície da amostra e da superfície da fita apresentam certa quantidade de PANi após o arrancamento. ....	67
Figura 19 – Esquemático do sistema de eletrodos utilizado no método padrão quatro pontas. ....	69
Figura 20 – Representação esquemática do sistema de medição sensorial utilizado para avaliar a sensibilidade química. ....	70
Figura 21 – Amostra utilizada para ensaio de blindagem eletromagnética. ....	71
Figura 22 – Tipos de amostra utilizadas na avaliação dos métodos de revestimento. ....	73
Figura 23 – <i>Setups</i> utilizados em cada método de revestimento avaliado. ....	74
Figura 24 – Dispositivos auxiliares utilizados nos diferentes métodos de revestimento avaliados nesse estudo. ....	75
Figura 25 – Exemplo de amostra utilizada no estudo paramétrico sobre influência dos parâmetros de impressão sobre o processo de revestimento de estruturas porosas. ....	77
Figura 26 – a) Fotografia da secção transversal de amostras porosas fraturadas em nitrogênio após medidas de condutividade pelo método 4-pontas; b) Imagem da secção transversal após aplicação de processo de <i>thresholding</i> . ....	78
Figura 27 – Espectros de FTIR de amostras de (a) PETG e (b) PP nos estados de filamento, impresso e revestido com PANi. ....	82
Figura 28 – Representação esquemática da mesoestrutura de peças impressas e regiões de vale formadas entre segmentos de filamento depositado adjacentes. ....	85
Figura 29 – Micrografias da superfície de amostras de PETG e PP, com e sem revestimento de PANi, a diferentes magnificações. ....	86
Figura 30 – a) PANi disposta na forma de aglomerados de moléculas de geometria esférica, dispostos em amostras de PP revestidas; b) rede integrada de moléculas de PANi com geometria na forma de placas, observada em amostra de PETG revestida. ....	87
Figura 31 – Curvas de TGA de amostras de (a) PETG e (b) PP nos estados de filamento, impresso e revestido com PANi. ....	89
Figura 32 – Resposta média de variação de massa de amostras de (a) PETG e (b) PP, sujeitas a diferentes métodos de revestimento, durante os processos de revestimento e teste de arrancamento. ....	93
Figura 33 – Resposta média de condutividade elétrica de amostras de (a) PETG e (b) PP, sujeitas a diferentes métodos de revestimento, após os processos de revestimento e teste de arrancamento. ....	95

Figura 34 – Resposta média de VR, VG e VB de amostras de (a) PETG e (b) PP, sujeitas a diferentes métodos de revestimento. ....	99
Figura 35 – Valores médios na escala de cinza após o revestimento e após o teste de arrancamento, nos diferentes canais de cor do sistema RGB, de amostras de PETG e PP. ....	101
Figura 36 – Amostras de PP revestidas com PANi pelo método M1. ....	102
Figura 37 – Resposta média de (a) MI e (b) CE para cada fator e seus respectivos níveis. ....	104
Figura 38 – Micrografias de MEV da secção transversal de amostra porosa de PETG revestida com PANi fraturada. Detalhes apresentam as regiões (a) superficial e (b) central da secção transversal. ....	107
Figura 39 – Curvas de sensibilidade ( $R/R_0$ ) a vapor de amônia em função do tempo de ensaio para amostras de PETG com e sem revestimento de PANi. ....	109
Figura 40 – Curva de perda por reflexão em função das frequências das bandas X e Ku para amostras porosas de PETG com e sem revestimento de PANi. ....	112
Figura 41 – Eficiência de blindagem eletromagnética de amostras porosas de PETG com e sem revestimento de PANi pelos mecanismos de absorção e reflexão nas faixas de frequência das bandas (a) X e (b) Ku. ....	112
Figura 42 – Curvas de (a) $E'$ , (b) $E''$ , (c) $\tan\delta$ , e (d) principais parâmetros de DMA de amostras de PETG com e sem revestimento de PANi. ....	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos filamentos utilizados no projeto de mestrado.....	57
Tabela 2 – Parâmetros de impressão fixos. ....	59
Tabela 3 – Fatores e níveis dos parâmetros de impressão analisados. ....	76
Tabela 4 – Arranjo ortogonal de Taguchi L27 utilizado no estudo paramétrico sobre os parâmetros de impressão. ....	76
Tabela 5 – Modelo de verificação proposto para identificação dos melhores níveis para cada parâmetro de impressão analisado. ....	79
Tabela 6 – Síntese de bandas de análise FTIR de amostras à base de PETG por regiões do espectro. ....	82
Tabela 7 – Síntese de bandas de análise FTIR de amostras à base de PP por regiões do espectro. .	82
Tabela 8 – Medições do ângulo de contacto e componentes de energia de superfície para amostras de PETG e PP revestidas e não revestidas.....	83
Tabela 9 – Parâmetros de superfície de amostras de PETG e PP sem e com revestimento de PANi. ....	85
Tabela 10 – ANOVA para as respostas de VM durante o revestimento e testes de arrancamento para amostras de PETG. ....	93
Tabela 11 – ANOVA para as respostas de VM durante o revestimento e testes de arrancamento para amostras de PP.....	94
Tabela 12 – ANOVA para as respostas de CE após o revestimento e após testes de arrancamento para amostras de PETG. ....	95
Tabela 13 – ANOVA para as respostas de CE após o revestimento e após testes de arrancamento amostras de PP.....	96
Tabela 14 – ANOVA para as respostas de VR, VG e VB, para amostras de PETG.....	99
Tabela 15 – ANOVA para as respostas de VEC dos canais RGB, para amostras de PP. ....	100
Tabela 16 – Síntese dos resultados de comparação entre métodos de revestimento destacando métodos com melhor performance por resposta. ....	103
Tabela 17 – ANOVA para a resposta de massa de PANi incorporada (MI). ....	105
Tabela 18 – ANOVA para a resposta de condutividade elétrica (CE). ....	105
Tabela 19 – Melhores níveis por resposta e desenvolvimento do modelo de verificação.....	106
Tabela 20 – Principais resposta de amostras de PETG com e sem revestimento de PANi durante ensaios de sensibilidade à detecção de vapor de amônia.....	109

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1– Estrutura e características dos principais estados de oxidação da polianilina. ....	29
Quadro 2 – Classificação dos processos de manufatura aditiva conforme a norma técnica ABNT 59200: 2018.....	34
Quadro 3 – Principais técnicas de pós-tratamento utilizadas em peças obtidas por FFF. ....	48
Quadro 4 – Descrição e informações referentes aos métodos de revestimento avaliados.....	73
Quadro 5 – Síntese das principais conclusões obtidas durante a etapa de caracterização de materiais. ....	91
Quadro 6 – Síntese das principais conclusões obtidas a partir do estudo de viabilidade tecnológica de peças impressas revestidas com PANi.....	115
Quadro 7 – Revisão dos objetivos específicos e síntese de como esses foram atendidos por este estudo.....	117

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
Ani	Anilina
ANOVA	Análise de Variâncias
APS	Persulfato de amônio
ASTM	<i>American Society for Testing &amp; Materials</i>
ATR	Reflexão total atenuada
CE	Condutividade elétrica
CER	Condutividade elétrica das peças após o revestimento
CET	Condutividade elétrica das peças após o teste de arrancamento
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
CHCl <sub>3</sub>	Clorofórmio
CNC	Controle numérico computacional
CS	Camadas sólidas topo/base
CSA	Ácido cânforssulfônico
DBSA	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
DIW	Escrita direta com tinta
DP	Densidade de preenchimento
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
EB	Esmeraldina base
EC	Espessura de camada
EMI SE	Eficiência de blindagem eletromagnética
EP	Estratégia de preenchimento
ES	Sal de esmeralda
F	F-valor
FDM	Modelagem por fusão e deposição
FeCl <sub>3</sub>	Cloreto férrico
FFF	Fabricação por filamento fundido
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
Gl	Graus de liberdade
GPMA	Grupo de Pesquisa em Polímeros e Manufatura Aditiva
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HCl	Acido clorídrico
HIPS	Poliestireno de alto impacto

LABMAT	Laboratório de Materiais
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LEB	Leucoesmeraldina base
MA	Manufatura Aditiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MI	Massa de Pani incorporada
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Hidrazina
NH <sub>3</sub>	Amônia
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amônia
P	P-valor
P(%)	Contribuição percentual sobre a resposta
PA	Poliacetileno
PAni	Polianilina
PC	Policarbonato
PEB	Pernigranilina base
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PEEK	Poli(éter éter cetona)
PEI	Polieterimida
PET	Politereftalato de etileno
PETG	Politereftalato de etileno glicol
pH	Potencial hidrogeniônico
PIC	Polímero intrinsecamente condutor
PLA	Poli (ácido láctico)
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PP	Polipropileno
PPP	Poli(p-fenileno)
PPSF	Polifenilsulfona
PPy	Polipirrol
PSC	Preenchimento sólido a cada
PSS	Ácido poli(estireno sulfônico)
Pt	Politiofeno
PVS	Ácido poli(vinil sulfônico)
R	Resistência da amostra em um momento arbitrário
R <sub>0</sub>	Resistência padrão da amostra sem contato com o gás de estudo
Ra/Sa	Rugosidade média aritmética
RGB	Sistema de cores <i>Red Blue Green</i>
RL	Perda por reflexão

$R_M$	Resistência máxima alcançada pela amostra ao entrar em contato com o gás de estudo
$R_q/S_q$	Raiz média quadrada da rugosidade
$R_{sk}/S_{sk}$	Assimetria da distribuição de desvios de rugosidade
$S_{12}$ ou $S_{21}$	Parâmetro S de transmissão
SEa	Eficiência de blindagem por absorção
SEr	Eficiência de blindagem por reflexão
SLA	Aparato de estereolitografia
SQ	Soma de quadrados
$\tan\delta$	Fator de amortecimento
TEA	Trietilamina
$T_g$	A temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
$T_{onset}$	Temperatura de início de aumento do fator de amortecimento
TPU	Poliuretano termoplástico
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
V	Variância
VB	Varição nos valores médios na escala de cinza no canal azul
VG	Varição nos valores médios na escala de cinza no canal verde
VM	Modelo de verificação
VMR	Varição de massa durante o revestimento
VMT	Varição de massa durante o teste de arrancamento
VR	Varição nos valores médios na escala de cinza no canal vermelho

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\gamma_{SG}$	Energia de superfície livre na interface sólido/vapor
$\gamma_{SL}$	Tensão superficial na interface sólido/líquido
$\gamma_{LV}$	Tensão superficial na interface líquido/vapor
$\theta_c$	Ângulo de contato
$\gamma_L^p$	Componente polar da energia de superfície livre na interface sólido/vapor referente ao líquido
$\gamma_s^p$	Componente polar da energia de superfície livre na interface sólido/vapor referente ao sólido
$\gamma_s^d$	Componente dispersiva da energia de superfície livre na interface sólido/vapor referente ao líquido
$\gamma_L^d$	Componente dispersiva da energia de superfície livre na interface sólido/vapor referente ao sólido
$\sigma$	Condutividade elétrica
$i$	Corrente elétrica

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
1.1. OBJETIVOS.....	24
<b>1.1.1. Objetivo geral .....</b>	<b>24</b>
<b>1.1.2. Objetivos específicos.....</b>	<b>25</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>27</b>
2.1. POLÍMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES .....	27
2.2. POLIANILINA .....	28
<b>2.2.1. Síntese de polianilina.....</b>	<b>30</b>
<b>2.2.2. Processamento de polianilina .....</b>	<b>32</b>
2.3. MANUFATURA ADITIVA .....	33
<b>2.3.1. Manufatura aditiva com polianilina .....</b>	<b>36</b>
<b>2.3.2. Fabricação por Filamento Fundido (FFF) .....</b>	<b>37</b>
<b>2.3.3. Parâmetros de processo FFF .....</b>	<b>40</b>
<b>2.3.4. Materiais utilizados para FFF.....</b>	<b>42</b>
2.4. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS.....	44
<b>2.4.1. Métodos de modificação superficial de polímeros .....</b>	<b>44</b>
<b>2.4.2. Mecanismos de adesão .....</b>	<b>45</b>
<b>2.4.3. Adsorção de polímeros.....</b>	<b>46</b>
<b>2.4.4. Técnicas de pós-tratamento de utilizadas em peças produzidas por FFF.....</b>	<b>47</b>
<b>2.4.5. Revestimento e infiltração como técnicas de pós-tratamento de peças produzidas por manufatura aditiva por extrusão.....</b>	<b>52</b>
2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	53
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
3.1. MATERIAIS .....	57
<b>3.1.1. Filamentos termoplásticos .....</b>	<b>57</b>

<b>3.1.2. Polimerização <i>in situ</i> de anilina.....</b>	<b>58</b>
3.2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS .....	58
<b>3.2.1. Equipamento: Impressora 3D .....</b>	<b>58</b>
<b>3.2.2. Revestimento via polimerização <i>in situ</i> de anilina .....</b>	<b>60</b>
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	62
<b>3.3.1. Propriedades térmicas.....</b>	<b>62</b>
<b>3.3.2. Propriedades químicas.....</b>	<b>63</b>
<b>3.3.3. Análises morfológicas.....</b>	<b>63</b>
<b>3.3.4. Caracterização da superfície .....</b>	<b>63</b>
3.3.4.1. <i>Análise topográfica.....</i>	64
3.3.4.2. <i>Caracterização da energia de superfície .....</i>	65
<b>3.3.5. Propriedades dinâmico mecânicas .....</b>	<b>66</b>
<b>3.3.6. Testes de arrancamento .....</b>	<b>67</b>
3.3.6.1. <i>Variação de massa.....</i>	68
3.3.6.2. <i>Variação de cor.....</i>	68
<b>3.3.7. Propriedades elétricas.....</b>	<b>68</b>
<b>3.3.8. Propriedades sensoriais.....</b>	<b>69</b>
3.3.8.1. <i>Sensibilidade química à vapor de amônia .....</i>	69
3.3.8.2. <i>Eficiência de blindagem eletromagnética .....</i>	71
3.4. ESTUDO PRÁTICO 1: SELEÇÃO DOS MATERIAIS E MÉTODOS DE REVESTIMENTOS .....	72
<b>3.4.1. Avaliação dos métodos de revestimento .....</b>	<b>72</b>
3.5. ESTUDO PRÁTICO 2: ESTUDO PARAMÉTRICO E DE EFICIÊNCIA DO REVESTIMENTO .....	76
3.6. ESTUDO PRÁTICO 3: ESTUDO DE VIABILIDADE TECNOLÓGICA.....	79
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>81</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS .....	81
<b>4.1.1. Efeito do revestimento sobre propriedades químicas .....</b>	<b>81</b>

4.1.2.	Análise da energia de superfície.....	83
4.1.3.	Análise topográfica.....	84
4.1.4.	Análise morfológica de amostras revestidas .....	86
4.1.5.	Degradação térmica.....	88
4.1.6.	Considerações finais .....	90
4.2.	ANÁLISE DOS MÉTODOS DE REVESTIMENTO.....	91
4.2.1.	Análise de incorporação e retenção de PANi via gravimetria.....	92
4.2.2.	Análise da condutividade elétrica do revestimento de PANi.....	94
4.2.3.	Avaliação de adesão por colorimetria.....	98
4.2.4.	Considerações finais .....	102
4.3.	INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE IMPRESSÃO SOBRE O REVESTIMENTO DE PEÇAS POROSAS.....	103
4.3.1.	Análise morfológico de estruturas porosas .....	107
4.3.2.	Considerações finais .....	107
4.4.	ESTUDO DE VIABILIDADE TECNOLÓGICA DE PEÇAS IMPRESSAS REVESTIDAS .....	108
4.4.1.	Sensor de gás.....	108
4.4.2.	Blindagem eletromagnética .....	111
4.4.3.	Propriedades viscoelásticas.....	113
4.4.4.	Considerações finais .....	114
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	116
5.1.	CONCLUSÕES.....	116
5.2.	REVISÃO DE OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	117
5.3.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	118
6.	REFERÊNCIAS .....	120
7.	APÊNDICES.....	131

## 1. INTRODUÇÃO

Polímeros intrinsecamente condutores (PICs), incluindo polipirrol (PPy), poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e polianilina (PAni), têm atraído grande interesse de diferentes setores indústrias e acadêmicos devido a suas boas propriedades elétricas e ópticas (CRIADO-GONZALEZ *et al.*, 2021). Esse conjunto de características faz com que esses materiais sejam utilizados em uma série de aplicações como, por exemplo, dispositivos biomédicos, sensores, sistemas para blindagem eletromagnética, células fotovoltaicas, supercapacitores, músculos artificiais, entre outros (MENZEL e TUDELA, 2022).

Dentre esses materiais, a PAni se destaca como um dos mais promissores, devido à sua facilidade de síntese, baixo custo, estabilidade ambiental e propriedades elétricas ajustáveis. Contudo, a estrutura rígida desse polímero faz com que ele seja frágil, de difícil termoformagem e insolúvel na maioria dos solventes comumente utilizados. A união dos fatores elencados limitam a sua processabilidade pelos métodos convencionais de beneficiamento de polímeros utilizados na indústria (RYAN *et al.*, 2022). Por esse motivo, o projeto e fabricação de componentes funcionais contendo PAni são limitados à sua dispersão em alguns solventes, moldagem de filmes finos, deposição eletroquímica e materiais compósitos (MENZEL e TUDELA, 2022).

Dado o potencial tecnológico da PAni, algumas alternativas foram desenvolvidas para superar as limitações relacionadas à sua baixa processabilidade e estabilidade térmica. Nesse sentido, foram investigadas a inclusão de substituintes polares funcionais (BHADRA *et al.*, 2009); a preparação de PAni coloidal (ARMES *et al.*, 1990); a adição de ácidos funcionalizados, que atuam simultaneamente como emulsificantes e dopantes (CAO; QIU; SMITH, 1995; JAYMAND, 2013); a produção de compósitos contendo PAni e outros aditivos condutores dispersos em uma matriz termoplástica isolante (PANG *et al.*, 2014) e a polimerização *in situ* de anilina (Ani) na superfície do substrato (DANG *et al.*, 2013; IGWE, 2021; JAIME, 2020; MERLINI *et al.*, 2015; STEJSKAL *et al.*, 1999).

A Manufatura Aditiva (MA), popularmente conhecida por Impressão 3D, se destaca como um conjunto de tecnologias de fabricação altamente adaptáveis e customizáveis. Os sistemas MA são capazes de produzir objetos com diferentes níveis de complexidade geométrica e funcional, os quais seriam difíceis de serem obtidos pelos métodos de fabricação tradicionais. Tal potencialidade vem revolucionando o pensamento de projeto e aplicação de novos produtos com características especiais (LI *et al.*, 2020). Dentre os métodos de MA, a Impressão 3D por extrusão, com destaque para os sistemas de Fabricação por Filamento Fundido (FFF), é uma das mais populares devido sua simplicidade de operação, disponibilidade de equipamentos de baixo-custo e código aberto e variedade de materiais imprimíveis (SANTANA *et al.*, 2018). Essa técnica utiliza, geralmente,

filamentos termoplásticos, os quais são extrudados e depositados para a formação modelos físicos 3D pelo empilhamento camada à camada (GIBSON *et al.*, 2021). Assim como a maioria dos processos de MA, a técnica FFF ainda não atingiu seu nível mais alto de maturidade tecnológica. Sobre o processamento dos PICs por FFF verifica-se algumas limitações, em especial a produção, por exemplo, de filamentos baseados em PANi. Consequentemente, componentes produzidos a partir de filamentos com aditivos condutores apresentam condutividades elétricas baixas em relação a PANi pura (MENZEL e TUDELA, 2022). Devido a esses fatores, a produção de componentes eletroativos, se que beneficiam das vantagens da MA, é limitada.

A possibilidade de combinar a liberdade de fabricação e baixo custo da tecnologia FFF com às propriedades únicas dos PICs, em especial a PANi, é um obstáculo para a obtenção de sistemas condutores complexos e flexíveis. Superar tal obstáculo viabilizaria a aplicação do FFF na produção de tecnologias como “peles” eletrônicas, eletrônicos vestíveis, robótica maleável, biossensores, dentre inúmeras outras (CRIADO-GONZALEZ *et al.*, 2021).

Uma maneira de viabilizar novas aplicações dos polímeros foi a sua modificação superficial. Essa abordagem, visa conferir propriedades específicas à superfície, preservando as propriedades naturais do material de base (AWAJA *et al.*, 2009). Dentre os processos de modificação superficial, destacam-se os revestimentos por meios líquidos (FABBRI; MESSORI, 2017). Tendo em vista que uma das principais rotas de síntese da PANi é a polimerização química *in situ* de Ani, esse material pode tornar-se um elemento com boa capacidade para a modificação superficial, pelo revestimento, de diferentes polímeros, conferindo-os propriedades condutoras de eletricidade. Contudo, esse método ainda é pouco explorado na literatura científica e tecnológica.

Nesse contexto, esse estudo propõe o desenvolvimento de revestimentos de PANi via polimerização *in situ* para modificação superficial de componentes produzidos por FFF. Estima-se que o desenvolvimento de revestimentos adequados viabilize a obtenção de componentes eletroativos com geometrias complexas, baixo custo de produção e variedade de aplicações funcionais.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de uma metodologia de revestimento de peças produzidas por fabricação por filamento fundido (FFF) com polianilina (PANi) via polimerização oxidativa *in situ* para produção de componentes eletroativos, bem como na avaliação da qualidade dos componentes revestidos através da análise das suas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e térmicas.

### **1.1.2. Objetivos específicos**

- i. Analisar os parâmetros de polimerização e configurações de sistema para obter revestimento de PANi com propriedades adequadas;
- ii. Investigar o efeito do revestimento de PANi sobre as propriedades térmicas, químicas, elétricas e dinâmico-mecânicas das peças produzidas.
- iii. Avaliar a adesão do revestimento de PANi nas superfícies dos componentes produzidos por FFF;
- iv. Produzir peças impressas com diferentes estruturas tridimensionais porosas, pela variação de parâmetros de processo, para investigar a influência desses parâmetros sobre as propriedades associadas ao revestimento de PANi;
- v. Avaliar a eficácia das peças produzidas em desempenhar funcionalidades associadas a aplicações tecnológicas comumente relacionadas à PANi.



## 2. REVISÃO DE LITERATURA

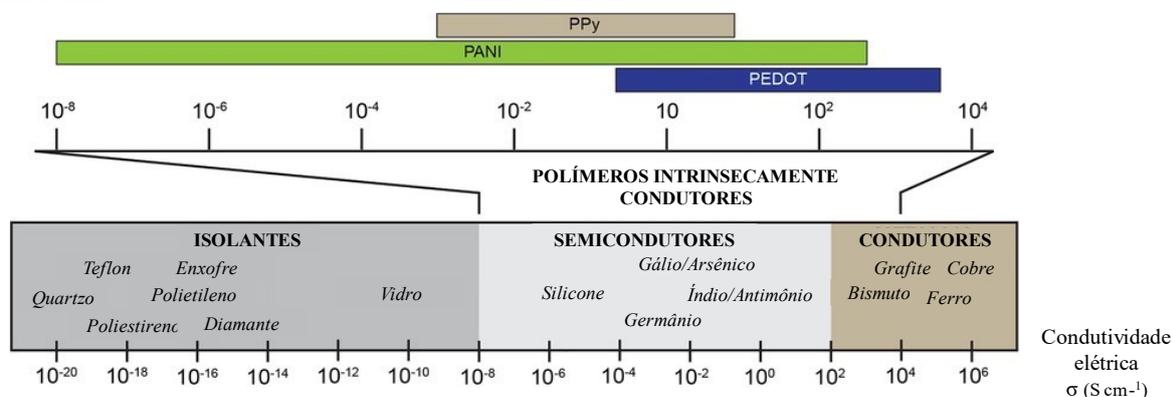
### 2.1. POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

Até meados da década de 1970, os polímeros sintéticos eram aplicados como elementos isolantes. A investigação sobre polímeros intrinsecamente condutores (PICs) teve seu marco inicial nos anos 60, quando Pohl, Katon *et al.* (1964) sintetizaram e caracterizaram polímeros semicondutores e conjugados. A partir desses resultados, pesquisas passaram a ser dedicadas ao desenvolvimento de polímeros condutores, até que Shirikawa *et al.* (1977) relataram pela primeira vez um polímero de alta condutividade elétrica. Ao expor filmes de poliacetileno a vapores de iodo, foi observado um aumento de 10 milhões de vezes na condutividade de um material tipicamente isolante (SHIRIKAWA *et al.*, 1977).

Tais descobertas motivaram o desenvolvimento de pesquisas para o desenvolvimento de uma série de sistemas poliméricos condutores, uma vez que se tornava possível combinar as propriedades elétricas, antes vista apenas nos metais, com a boa processabilidade e facilidade de síntese de polímeros (ATEH; NAVSARIA; VADGAMA, 2006). Atualmente, os PICs têm uma vasta gama de aplicações, incluindo biomateriais para engenharia de tecidos, dispositivos biomédicos, músculos artificiais sensores, transístores, blindagem contra interferências eletromagnéticas, díodos emissores de luz, células fotovoltaicas, supercapacitores e baterias (MENZEL e TUDELA, 2022).

Por apresentarem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas que assemelham aquelas de metais e semicondutores, os PICs são considerados “metais sintéticos” (LI *et al.*, 2010), conforme indica a Figura 1. Essas propriedades são atribuídas à estrutura molecular desses materiais, Figura 2, que apresenta ligações duplas e simples alternadas ao longo da cadeia (WAN *et al.*, 2008). Esse sistema conjugado confere a esses materiais um baixo potencial ionização, que permite que os elétrons  $\pi$  possam ser facilmente removidos e/ou adicionados ao sistema, sem que ocorra a destruição das ligações  $\sigma$ , que mantém a estabilidade da macromolécula (BALINT *et al.*, 2014).

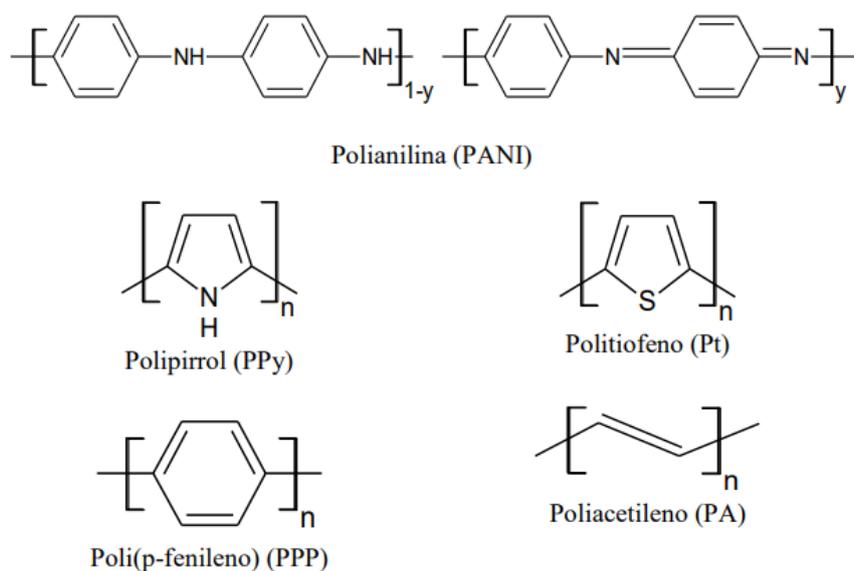
Figura 1 – Condutividade elétrica de polímeros intrinsecamente condutores em comparação a outros materiais.



Fonte: Adaptado de SOLAZZO *et al.* (2019).

Devido ao baixo potencial de ionização desse sistema conjugado, é possível introduzir elementos na cadeia neutra que facilmente a oxidam ou reduzem, gerando cargas positivas e negativas. (GHASEMI-MOBARAKEH *et al.*, 2011). Nesse processo, conhecido como dopagem, são introduzidos portadores de carga, polarons e bipolarons, na cadeia conjugada, os quais conferem aos PICs sua condutividade elétrica elevada (LI *et al.*, 2010). Devido à incorporação de contraíons (ânions e cátions) no processo de dopagem, as cargas positivas e negativas geradas tendem a ser balanceadas, resultando em um sistema condutor com carga global neutra (MEDEIROS *et al.*, 2012).

Figura 2 – Estrutura química da unidade de repetição de alguns polímeros condutores.



Fonte: BHADRA *et al.* (2009).

## 2.2. POLIANILINA

As polianilinas (PAni) são conhecidas desde a década de 1860, mas durante os primeiros 120 de sua descoberta, a principal aplicação desses materiais era limitada ao uso como corantes de algodão (WALLACE *et al.*, 2003). Conforme proposto por MacDiarmid *et al.* (1985), a PAni faz parte da classe de materiais cuja estrutura química geral, na forma de base (não-dopada), é composta por unidades estruturais de repetição formadas por duas moléculas de anilina. Estas unidades podem estar no estado reduzido (amina) ou em forma oxidada (imina) (MACDIARMID *et al.*, 1985), conforme ilustrado pela Figura 3.

Figura 3 – Estrutura química geral das polianilinas.



Fonte: Adaptado de WALLACE *et al.* (2003).

Dependendo dos índices estequiométricos de unidades amina ( $y$ ) e unidades imina ( $y-I$ ), a PANi pode apresentar diferentes estados de oxidação. Estruturalmente, esses estados se diferenciam pelo número de anéis quinóides e benzenóides, o que confere a cada estado propriedades físicas e químicas distintas (MENZEL e TUDELA, 2022) (Quadro 1).

Quadro 1– Estrutura e características dos principais estados de oxidação da polianilina.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor	Característica
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

Fonte: Adaptado de FAEZ *et al.* (2000).

O estado totalmente reduzido ( $y=1$ ), leucoesmeraldina base (LEB), não contém anéis quinóides e é bastante reativo, inclusive com quantidades muito pequenas de oxigênio. Quando é sintetizada, a LEB é identificada como um pó amarelo escuro. A esmeraldina base (EB), é o estado meio-oxidado da PANi ( $y=0,5$ ), que apresenta uma razão de anéis benzenóides e quinóides de 3:1. Esse estado é caracterizado por sua coloração azul e elevada estabilidade ambiental, mesmo após longos períodos de armazenamento. A pernigranilina base (PEB,  $y=0$ ) é o estado completamente oxidado, cuja relação entre o número de anéis benzenóides e quinóides é de 1:1. A PEB pode ser caracterizada por sua coloração púrpura escura e estabilidade ambiental, embora inferior à da EB (FAEZ *et al.*, 2000; MACDIARMID *et al.*, 1987).

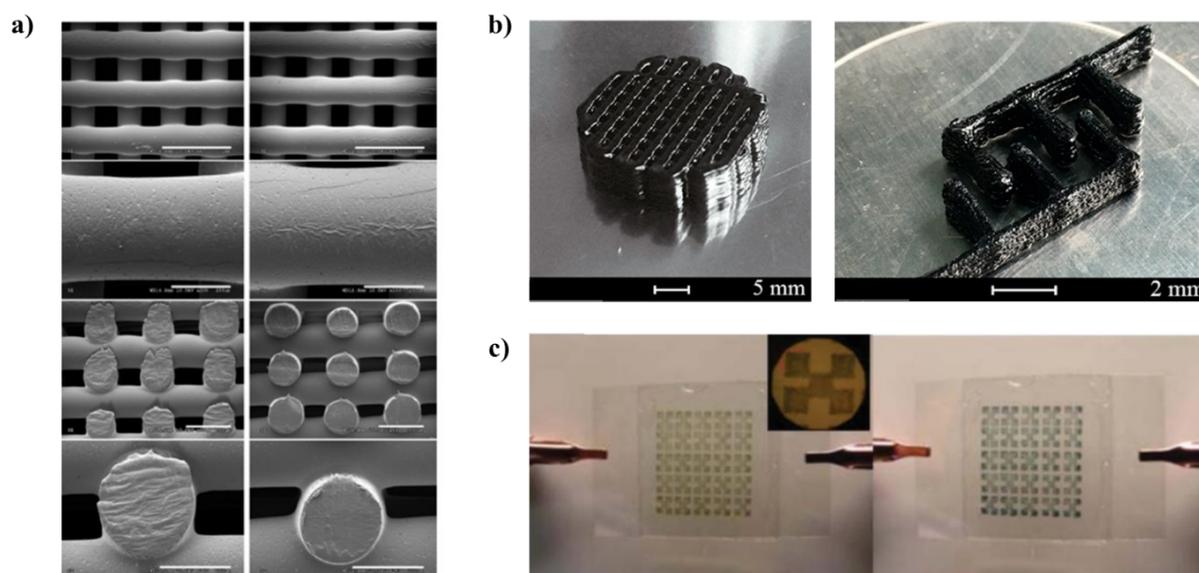
De maneira geral, a PANi em todos os seus estados de oxidação comporta-se como um isolante. No entanto, a condutividade e estabilidade da EB podem ser aumentados através da dopagem, com ácidos, para produzir o sal de esmeralda (ES). Caracterizado por sua coloração verde escura, o ES pode apresentar condutividades na ordem de  $10^2 \text{ S cm}^{-1}$ , enquanto a condutividade da EB está na faixa de  $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$  (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; FAEZ *et al.*, 2000; MENZEL e TUDELA, 2022).

Devido à sua facilidade de síntese, estabilidade ambiental e propriedades elétricas ajustáveis, a PANi se destaca como um dos polímero condutores mais promissores entre os PICs disponíveis (RYAN *et al.*, 2022). Esse conjunto de propriedades tem atraído um foco de investigação significativo no armazenamento de energia a partir da fabricação de dispositivos eletrônicos, circuitos, baterias, células solares, diodos emissores de luz e supercapacitores (CRIADO-GONZALEZ *et al.*, 2021; MENZEL e TUDELA, 2022; RYAN *et al.*, 2022). Além disso, a PANi é biocompatível e apresenta baixa

citotoxicidade, o que viabiliza aplicações biológicas como por exemplo, implantes condutivos, membranas, biossensores, entre outros (CRIADO-GONZALEZ *et al.*, 2021) (Figura 4).

Além das suas características atrativas, a PANi apresenta algumas propriedades indesejáveis. Devido à rigidez de sua cadeia principal conjugada, a PANi é um material frágil, difícil termoformagem e insolúvel na maioria dos solventes comuns (RYAN *et al.*, 2022). Essa combinação de aspectos negativos afeta drasticamente a processabilidade desse material, limitando o projeto e fabricação eficazes de produtos à base de PANi. Atualmente, aplicações comerciais são limitadas à dispersão de PANi em solventes, moldagem de filmes finos, deposição eletroquímica e materiais compósitos (MENZEL e TUDELA, 2022).

Figura 4 – Produtos a base de polianilina. a) scaffolds compósitos de PANi/policaprolactona impressos por FFF (WIBOWO *et al.*, 2020); (b) Supercapacitores compósitos de PANi/óxido de grafeno produzidos por escrita direta com tinta (WANG *et al.*, 2018); (c) Dispositivos eletrocromáticos a base de PANI sujeitos a voltagens de +2 e -2V produzidos por jato de aglutinante (SHIM *et al.*, 2008).



### 2.2.1. Síntese de polianilina

A literatura relata uma série de métodos que já foram utilizados para a síntese de PANi, incluindo métodos químicos, eletroquímicos, fotoquímicos, enzimáticos, a plasma, coloidais, entre outros (BHADRA *et al.*, 2009; WALLACE *et al.*, 2003). Entretanto, a PANi é mais comumente preparada através da polimerização oxidativa química ou eletroquímica dos respectivos monômeros de anilina em solução ácida (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; BOEVA; SERGEYEV, 2014; MATTOSO, 1996; WALLACE *et al.*, 2003).

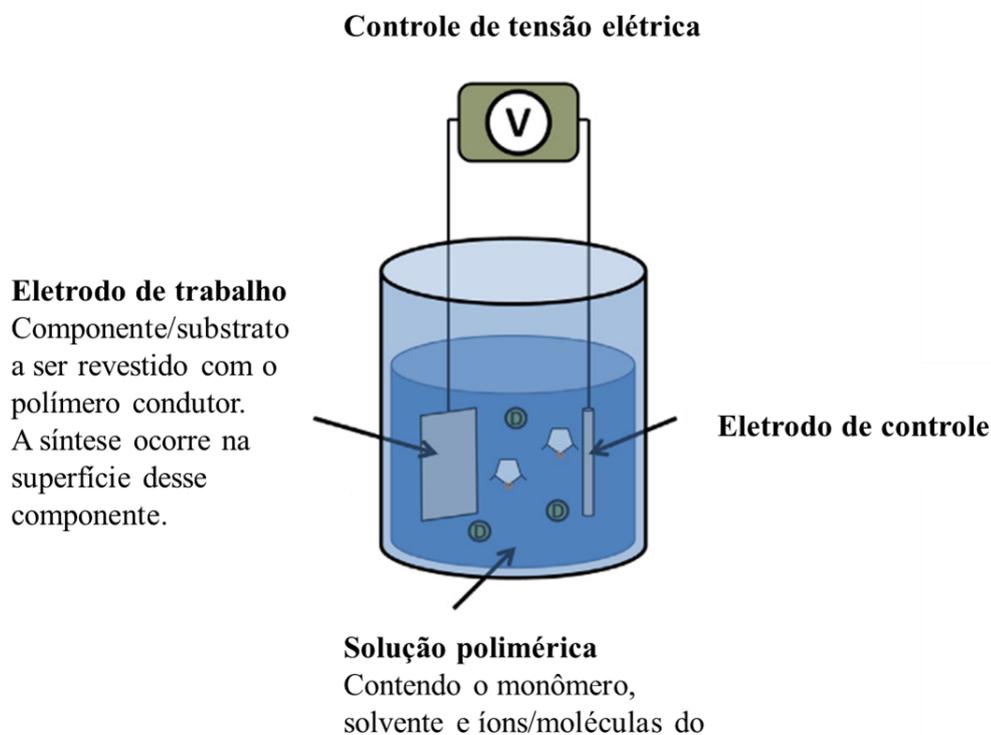
A síntese química da PANi é conduzida em um sistema que reúne o monômero (anilina) e um agente oxidante em um meio ácido. O meio ácido ( $\text{pH} \approx 1,0$ ) é necessário na síntese da PANi para auxiliar na solubilização de anilina e evitar a formação de produtos ramificados indesejados (FAEZ *et al.*, 2000; WALLACE *et al.*, 2003). Quanto aos materiais utilizados para a síntese química da PANi,

persulfato de amônio (APS) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) são os oxidantes mais utilizados, enquanto a solução ácida pode ser de ácidos inorgânicos (e.g. ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )), poliácidos (e.g. poli(vinil sulfônico)(PVS) e o poli(estireno sulfônico)(PSS)) ou ácidos funcionalizados (e.g. dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e cânforssulfônico (CSA)), sendo soluções aquosas de HCl as mais utilizadas (CIRI, 2013; MATTOSO, 1996).

O método químico tem a vantagem de permitir a produção em massa de um polímero de alto peso molecular e elevada pureza, que pode ser obtido no estado dopado. Isso faz com que esse método seja o preferido para aplicações comerciais em relação à rota eletroquímica. Por outro lado, a síntese química demanda maiores quantidades de solventes e reagentes, assim como etapas adicionais de isolamento e purificação. Ademais, a condutividade do polímero sintetizado pela rota química é altamente sensível ao sistema e parâmetros do processo, afetando confiabilidade e repetibilidade (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014).

A síntese eletroquímica ocorre pela aplicação de uma corrente elétrica através de eletrodos colocados em uma solução contendo o monômero, o solvente e o agente dopante. Durante o processo, a corrente faz com que a anilina se deposite sobre o eletrodo e seja oxidada, produzindo um filme polimérico de espessura e morfologia controladas (MATTOSO, 1996) (Figura 5). As propriedades desse filme são uma função da carga e tempo de deposição, a temperatura, o solvente, o agente dopante e o sistema de eletrodos (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014).

Figura 5 – Representação esquemática de sistema de síntese eletroquímica de polímeros condutores.



Fonte: Adaptado de BALINT; CASSIDY; CARTMELL (2014).

Neste sentido, o método eletroquímico permite a síntese rápida de filmes de PANi com morfologia controlada. Nota-se que o polímero sintetizado apresenta elevada pureza, tal como no método químico, mas baixo peso molecular (MATTOSO, 1996). Por outro lado, como esse método requer um eletrodo sobre o qual o polímero será depositado, a forma e quantidade de material depositado será restrita pela geometria e área de superfície do eletrodo. A necessidade de um eletrodo também dificulta a criação de compósitos por esse método (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014).

### 2.2.2. Processamento de polianilina

A estrutura molecular conjugada rígida da PANi confere ao material sua infusibilidade e baixa solubilidade na maioria dos solventes utilizados, o que limita sua processabilidade por técnicas de fabricação tradicionais (RYAN *et al.*, 2022). Tendo em vista essa limitação, e o potencial tecnológico associado a esse material, alternativas foram desenvolvidas para melhorar sua processabilidade.

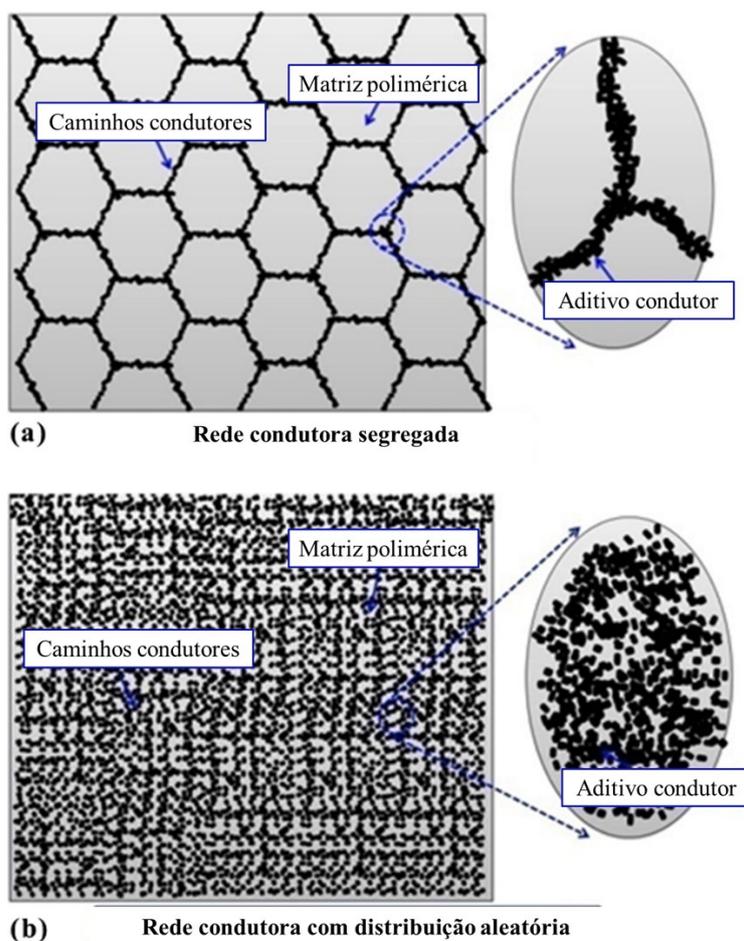
A primeira alternativa consiste na modificação da estrutura da PANi pela inclusão de grupos polares funcionais. Neste contexto, foi demonstrado que a adição de substituintes alquílicos e aromáticos à PANi levam a um aumento de sua solubilidade, tanto no estado dopado quanto não-dopado. Em contrapartida, observou-se que a presença desses substituintes reduzem a condutividade elétrica da PANi (BHADRA *et al.*, 2009).

Outro método utilizado para aumentar a solubilidade e, conseqüentemente, a processabilidade da PANi é a dopagem. Quando adicionados à PANi, ácidos sulfônicos de cadeia longa – como o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e cânforssulfônico (CSA) – atuam como plastificantes, aumentando o espaçamento entre as cadeias (JAYMAND, 2013). Dessa forma, a PANi se torna mais reativa, levando a um aumento de sua miscibilidade à maioria dos solventes apolares e alguns solventes polares fracos, como xileno, decalina, clorobenzeno, entre outros (CAO; QIU; SMITH, 1995).

A preparação de PANi coloidal, cuja processabilidade é superior àquela de pós sintetizados pelos métodos químico e eletroquímico, também foi investigada. Embora estruturas obtidas a partir da PANi coloidal apresentem condutividades relativamente elevadas ( $\sim 1 \text{ S cm}^{-1}$ ) (ARMES *et al.*, 1990) a dificuldade de estabilização dos coloides, assim como a complexidade do processo, limitam aplicações comerciais.

Uma alternativa amplamente investigada é a produção de compósitos poliméricos condutores. Esse método visa obter uma rede condutora de PANi distribuída – de maneira segredada ou aleatória – em uma matriz isolante (PANG *et al.*, 2014), conforme ilustra a Figura 6. Em alguns casos, a PANi pode ser utilizada em conjunto com outras fases condutoras (e.g. nanopartículas metálicas e nanomateriais a base de carbono) (PANG *et al.*, 2014) ou incorporada a fibras ou partículas via polimerização *in situ* (KIM *et al.*, 2004). Tais combinações, visam garantir maior condutividade elétrica e diminuir o limiar de percolação. Esses compósitos podem ser produzidos de diversas maneiras (BHADRA *et al.*, 2009), já que apresentam melhor processabilidade, propriedades mecânicas e estabilidade térmica quando comparados à PANi pura.

Figura 6 – Ilustração esquemática da dispersão (a) segregada e (b) aleatória de uma rede condutora em um compósito polimérico condutor.



Fonte: PANG *et al.* (2014).

### 2.3. MANUFATURA ADITIVA

O primeiro processo de criação de objetos tridimensionais por camadas foi relatado na década de 1980, com o desenvolvimento da Estereolitografia (*Stereolithography Apparatus – SLA*) por Charles W. Hull (BOGUE, 2013). Inicialmente, os sistemas de fabricação em camadas foram denominados como técnicas de prototipagem rápida, devido à capacidade destes sistemas de fabricar modelos e protótipos de maneira ágil em relação a processos de manufatura tradicionais (WONG; HERNANDEZ, 2012).

Com o desenvolvimento dos equipamentos, métodos de formação de camadas e o surgimento de novos materiais de construção, o termo “prototipagem rápida” tornou-se inadequado para descrever as potencialidades destes processos. O aprimoramento das tecnologias permitiu a obtenção de peças com qualidades mais próximas de um produto para uso final, isto é, não sendo apenas um elemento para testes e visualização de conceitos. Dessa forma, corpos regulatórios ao redor do mundo entraram em consenso sobre o uso do termo “Manufatura Aditiva” (GIBSON *et al.*, 2021) como forma de descrever diferentes famílias de tecnologias capazes de fabricarem produtos pelo processo de adição de camadas.

No Brasil, a norma técnica ABNT 52900:2018, elaborada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), define manufatura aditiva (MA) como um o “processo de união de materiais para montagem de peças, a partir de dados de modelos 3D por camadas, diferentemente das metodologias de fabricação subtrativa e forma” (ABNT, 2018, p.1).

Existem várias formas de classificar os processos de MA (GIBSON *et al.*, 2021), o que pode ser feito pela definição da tecnologia de base (BURNS, 1993); pelo tipo de matéria-prima utilizada (CHUA *et al.* 2010); ou até em classificações compostas, isto é, que consideram ambos (PHAM; GAULT, 1998). Entretanto, essas categorizações criam grupos que reúnem tecnologias de maneira não-intuitiva, de modo que processos aparentemente dissimilares são considerados pertencentes a uma mesma família (GIBSON *et al.*, 2021).

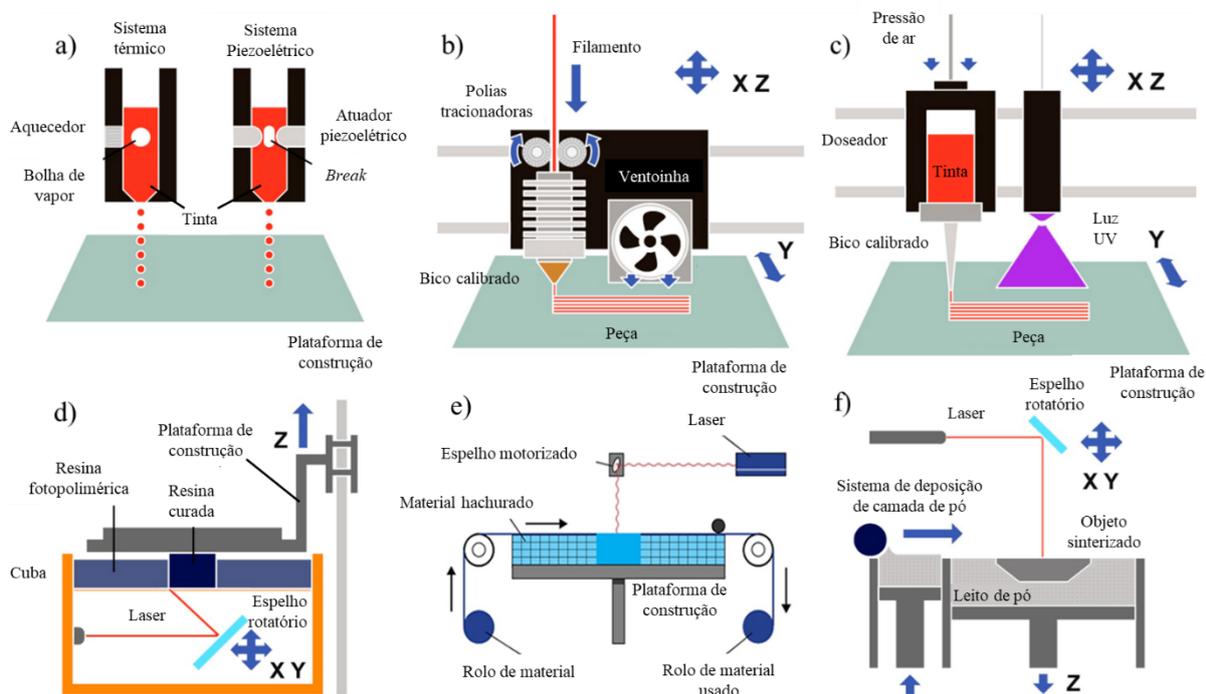
Nesse contexto, as normas técnicas vigentes sugerem uma separação na qual são agrupados processos que usam um tipo comum de arquitetura de máquina (Figura 7) e nos quais a transformação física do material é semelhante (GIBSON *et al.*, 2021). Com base nesse princípio, a ABNT define uma classificação contendo sete categorias de MA. As categorias descritas e suas definições são apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Classificação dos processos de manufatura aditiva conforme a norma técnica ABNT 59200: 2018.

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

Fonte: ABNT (2018).

Figura 7 – Representação esquemática das técnicas de manufatura aditiva: a) jato aglutinante, b) extrusão de material, c) deposição por energia direta d) fotopolimerização em cuba, e) laminação em folha e f) fusão em leito de pó.



Fonte: Adaptado de RYAN *et al.* (2022).

Embora a MA seja relativamente nova e em desenvolvimento, os sistemas propostos são altamente adaptáveis, o que permite a fabricação livre de componentes através da superação de restrições associadas aos métodos de fabricação tradicionais, razão pela qual é considerada uma revolução da manufatura (LI *et al.*, 2020).

Uma das principais vantagens da MA é a sua capacidade de construir geometrias complexas — ressaltando, contudo, a necessidade de análise das características de projeto dos modelos 3D e limitações da técnica MA utilizada —, muitas vezes inviáveis de serem produzidas pelos métodos convencionais de fabricação (por exemplo, na fabricação de conjuntos montados ou de peças ocas) (MENZEL e TUDELA, 2022). Essa característica confere à MA o potencial de simplificar as etapas de cadeias produtivas (ATTARAN, 2017), além de viabilizar o projeto e desenvolvimento de novos produtos com características e funcionalidades especiais (MENZEL e TUDELA, 2022). Além disso, com o desenvolvimento das tecnologias de MA tornou-se possível obter produtos mais sustentáveis e impressos em diferentes materiais (DEY e YODO, 2019; DIEGEL *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2020). Devido a essas propriedades vantajosas, a MA tem ganho oportunidades em uma variedade de setores, impactando a forma como os produtos são feitos e como as empresas fazem os seus negócios (ATTARAN, 2017).

Embora o potencial da MA seja evidente, existem algumas limitações que restringem sua aplicação industrial. A principal delas diz respeito à velocidade de produção das tecnologias. Mesmo

que a MA permita simplificar a cadeia de produção, minimizando o ciclo para produção de cada unidade, a fabricação do componente camada a camada faz com que a produtividade global do processo ainda seja inferior ao que se pode ser obtido pelos métodos convencionais de fabricação (ATTARAN, 2017). Outra oportunidade para o desenvolvimento da MA a nível industrial envolve o desenvolvimento de materiais. Tendo em vista que cada técnica de MA exige matérias-primas com propriedades específicas, pesquisas ainda são necessárias para ampliar o leque de materiais ofertados comercialmente. Por fim, algumas tecnologias de MA ainda são limitadas na obtenção de peças com boa precisão dimensional exigindo, portanto, processos adicionais de acabamento das superfícies (que serão discutidos em mais detalhe na seção 2.4.4) e calibração de estruturas funcionais (furos, encaixes, ranhuras, entre outras). Nesse sentido, o desenvolvimento das tecnologias da MA para a otimização do acabamento das superfícies também é um obstáculo para aplicação industrial da MA (WONG; HERNANDEZ, 2012).

### 2.3.1. Manufatura aditiva com polianilina

A maioria dos dispositivos eletrônicos atuais são rígidos e restritos a geometrias e arquiteturas que limitam suas propriedades mecânicas e elétricas (TIAN *et al.*, 2019). Sendo assim, há grande interesse em combinar a capacidade da MA de produzir estruturas tridimensionais complexas ao potencial de aplicação dos PICs, em particular a PANi (CRIADO-GONZALEZ *et al.*, 2021).

Entretanto, como mencionado na seção 2.2., a rigidez da estrutura conjugada de PICs dificulta seu processamento, o que cria obstáculos para a MA desses materiais. Ademais, cada método de MA possui um conjunto de requisitos para que peças de boa qualidade sejam obtidas, incluindo temperaturas de transição específicas, bem como propriedades reológicas e químicas adequadas (RYAN *et al.*, 2022). Nesse contexto, apenas algumas das técnicas comuns de MA podem ser prontamente adaptadas para a Impressão 3D de PANi (MENZEL e TUDELA, 2022).

Como a PANi se degrada durante o aquecimento, isto é, antes de atingir suas temperaturas de transição vítrea (LOUIS *et al.*, 2018), técnicas baseadas na extrusão de material e Sinterização Seletiva a Laser não são adequadas para o beneficiamento da PANi pura. No entanto, desenvolvimentos recentes permitiram a adaptação de técnicas de MA para uso de blendas poliméricas e dispersões viscosas de PANi (MENZEL e TUDELA, 2022; RYAN *et al.*, 2022). Dentre as técnicas de MA adaptadas para a impressão de produtos a base de PANi pode-se destacar a escrita direta com tinta (*Direct Ink Writing – DIW*), Fabricação por Filamento Fundido (FFF) e Fotopolimerização em Cuba (MENZEL e TUDELA, 2022).

Como a PANi é insolúvel na maioria dos solventes comuns, a produção de tintas para escrita direta com este material é um grande desafio. Todavia, o uso de dispersantes – como o DSBA – e materiais condutores – como o óxido de grafeno e negro de fumo – permite a obtenção de tintas compósitas com conteúdos de PANi de até 50% e condutividades elétricas elevadas, na ordem de  $10^1 \text{ S cm}^{-1}$  (HOLNESS; PRICE, 2016; LIU *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018). Quanto

a essa temática, a literatura relata o uso do DIW de hidrogéis (AGGAS *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2020) e tintas compósitas a base de PANi para produção de supercapacitores (LIU *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018), sensores e transdutores (HOLNESS; PRICE, 2016). Nessas aplicações, é relatado que os produtos fabricados apresentam elevadas condutividade elétrica, densidade energética, capacitância, sensibilidade química, biocompatibilidade e baixo custo. Em contrapartida, é relatado que essas tintas apresentam baixa viscosidade e cinéticas de solidificação inadequadas para obtenção de estruturas 3D com boa precisão dimensional, sendo mais usadas na fabricação de geometrias 2D (MENZEL e TUDELA, 2022).

Embora a incorporação de aditivos condutores em filamentos para Fabricação por Filamento Fundido seja amplamente explorada, a incorporação de PICs ainda é pouco relatada. De maneira geral, essa abordagem é pouco utilizada porque a quantidade de PANi que pode ser incorporada a um filamento, sem afetar sua estabilidade e capacidade de impressão, é limitada. Sendo assim, a condutividade máxima é prejudicada, o que torna filamentos com PANi mais adequados para aplicações biológicas do que elétricas (MENZEL e TUDELA, 2022). Por exemplo, Wibowo *et al.* (2020) relatam a fabricação por FFF de estruturas compósitas de PANi e policaprolactona, em forma de *scaffold*, para aplicação em engenharia de tecidos ósseos. Os autores relatam que as estruturas produzidas apresentam boa precisão dimensional, citocompatibilidade, resistência à compressão. Contudo a condutividade elétrica obtida, na ordem de  $2,46 \times 10^{-6}$  S/cm (WIBOWO *et al.*, 2020), apresentou-se como um valor baixo em relação aos alcançados com a PANi pura.

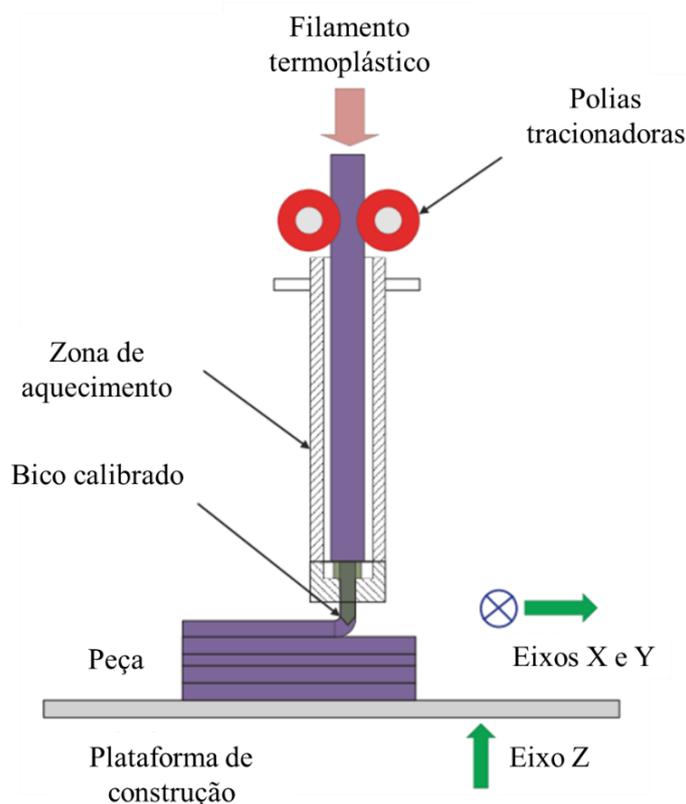
Por fim, a fotopolimerização em cuba tem como principais vantagens a obtenção de estruturas com boa precisão dimensional e rapidez em relação a outras técnicas. Todavia, essa técnica exige que resinas fotocuráveis sejam utilizadas (RYAN *et al.*, 2022). A partir do uso de resinas de acrilato, contendo PANi e agente ligante de diacrilato, Arias-Ferreiro *et al.* (2020) foram capazes de obter compósitos com condutividades na ordem de  $10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$ . Embora esses valores sejam inferiores àqueles das tintas usadas na escrita direta com tinta, foi observado que as amostras produzidas apresentavam precisão dimensional equiparável àquelas produzidas por fabricação por filamento fundido (ARIAS-FERREIRO *et al.*, 2020, 2021).

### **2.3.2. Fabricação por Filamento Fundido (FFF)**

A Impressão 3D por extrusão, grupo no qual se insere a Fabricação por Filamento Fundido (FFF), se destaca como a mais popular entre as tecnologias de MA disponíveis no mercado (GIBSON *et al.*, 2021). O primeiro sistema por extrusão, a Modelagem por Fusão e Deposição (FDM), foi criado e patenteado pela empresa *Stratasys*<sup>®</sup> (EUA) em 1992 (TURNER; STRONG; GOLD, 2014). O vencimento da patente da tecnologia FDM em 2009, associado ao surgimento de movimentos *open-source* de Impressão 3D, o sistemas MA por extrusão se popularizaram entre os mais diversos níveis de usuários, devido principalmente à sua facilidade de uso e boa relação de custo-benefício (ATTARAN, 2017; SANTANA *et al.*, 2018).

Conforme mencionado, o processo FFF é uma tecnologia baseada na extrusão de material. A matéria-prima, geralmente na forma de um filamento termoplástico, é alimentada no cabeçote de extrusão através de um sistema formado por polias tracionadoras. Essas polias são responsáveis por conduzir o filamento até a zona de aquecimento, onde este é transformado de um estado rígido para semilíquido (pastoso) e então extrudado gradativamente ao longo de um bico com diâmetro de saída definido. Simultaneamente ao processo de extrusão, o material é depositado em camadas. As camadas são definidas por trajetórias baseadas em comando numérico computadorizado (CNC). O material é depositado sobre a plataforma de construção do equipamento, bem como sobre outras camadas previamente construídas. Após a fabricação da camada completa, a distância entre o bico de extrusão e a plataforma é incrementada, conforme a espessura de camada configurada pelo usuário, de modo a acomodar a próxima camada de material a ser construída. Esse processo é repetido até que seja atingida a geometria final da peça (GIBSON *et al.*, 2021; SANTANA *et al.*, 2018; TURNER; STRONG; GOLD, 2014). Uma representação esquemática de um sistema FFF é apresentada na Figura 8.

Figura 8 – Representação esquemática de um sistema de fabricação por filamento fundido.



Fonte: Adaptado de GIBSON *et al.* (2021).

Assim como outras tecnologias de MA, a FFF se destaca pela capacidade de fabricar peças com geometrias complexas e funções flexíveis. A principal vantagem do processo FFF é a simplicidade do projeto da máquina (GIBSON *et al.*, 2021). Como, hoje em dia, a maior parte dos equipamentos FFF são sistemas de código aberto, os componentes da máquina apresentam baixo custo e podem ser

facilmente encontrados no mercado. Adicionalmente, com a popularização do FFF, nota-se um aumento na oferta e redução do custo de matérias-primas (SANTANA *et al.*, 2018). Atualmente, há uma grande variedade de materiais comercialmente disponíveis (o que será discutido em mais detalhes na seção 2.3.4.).

Em contrapartida, há limitações relacionadas à tecnologia de FFF. Uma limitação importante diz respeito às dimensões dos componentes possíveis de serem fabricados por FFF. As dimensões máximas do componente são limitadas ao volume de trabalho da impressora 3D (ATTARAN, 2017). Quanto maior for o componente produzido, maior será o caminho percorrido pelo bico de extrusão durante a impressão. Por outro lado, a velocidade da impressão é limitada pela velocidade de alimentação de filamento, bem como pela capacidade do sistema de aquecer o material alimentado (GIBSON *et al.*, 2021). Sendo assim, à medida que se aumenta o tamanho do componente impresso, o tempo de impressão tende a crescer exponencialmente. Além disso, devido ao maior tempo de impressão de cada camada, a ligação entre camadas pode ser comprometida, reduzindo a integridade das estruturas depositadas. Por esse motivo, mesmo que a FFF reduza a cadeia produtiva, a produtividade ainda é lenta quando comparada a processos de manufatura tradicionais (ATTARAN, 2017).

Outro fator limitante é a precisão dimensional de componentes obtidos via FFF. O controle das dimensões é algo complexo e tende a ser inferior ao de componentes obtidos por processos de fabricação tradicionais. Como os bicos de extrusão comerciais são circulares, os filamentos depositados tendem a apresentar perfis arredondados, oblongos. Dessa forma, há a tendência de formação de vazios entre filamentos adjacentes. Isso também impossibilita a obtenção de cantos vivos, isto é, com ângulos de 90°, tal que raios equivalentes ao diâmetro do bocal serão observados nos cantos externos e internos da peça (GIBSON *et al.*, 2021). Devido a esses fatores, as propriedades mecânicas e o acabamento das superfícies de peças obtidas por FFF podem ser inferiores aos de peças obtidas, por exemplo, por moldagem por injeção (ATTARAN, 2017).

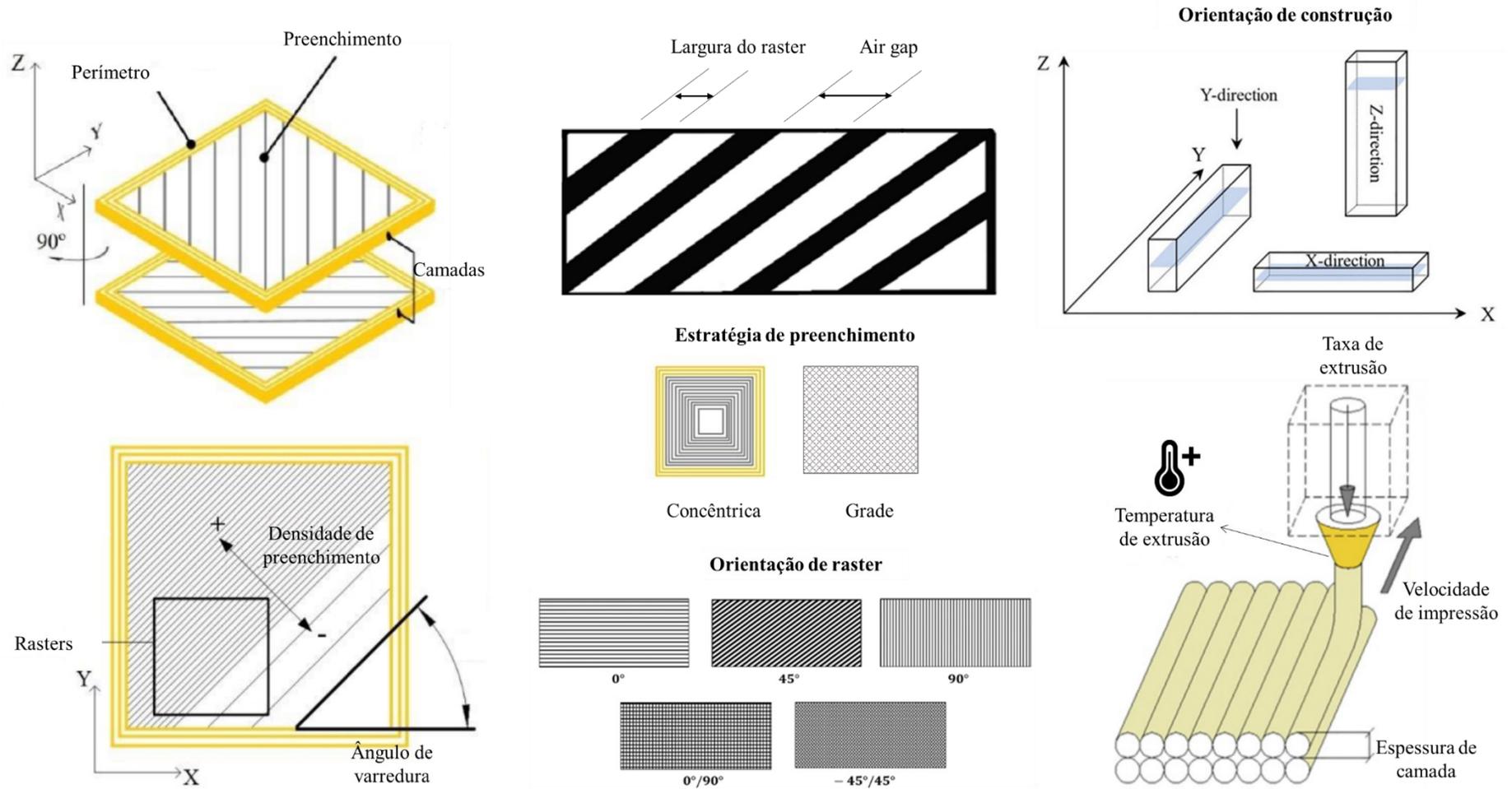
Por fim, também é importante considerar que a fabricação em camadas tende a gerar componentes com propriedades anisotrópicas, isto é, cujas propriedades variam de acordo com a direção de aplicação das cargas mecânicas. Normalmente, devido à deposição em camadas, as ligações entre camadas tendem a ser mais fracas do que as ligações dentro das camadas. Assim, as propriedades na direção Z tendem a ser inferiores àquelas no plano X-Y. Além disso, o padrão de preenchimento pode ser configurado para que a deposição da camada seja realizada em uma direção preferencial. Nesse caso, as propriedades mecânicas serão superiores no sentido perpendicular à direção de deposição preferencial, tendo em vista que dessa forma os filamentos e suas interfaces resistem com maior eficiência à tensão aplicada. Sendo assim, caso haja deposição de camadas em uma direção preferencial, as propriedades no plano X-Y também serão anisotrópicas (GIBSON *et al.*, 2021).

### 2.3.3. Parâmetros de processo FFF

O processo FFF apresenta vários parâmetros de processo. Esses parâmetros exercem forte influência sobre as características técnicas e econômicas associadas à produção das peças (DEY; YODO, 2019). Alguns dos principais parâmetros são descritos a seguir. A Figura 9 apresenta representações esquemáticas desses parâmetros.

- a) Orientação de construção: orientação da peça na plataforma de construção em relação aos eixos X, Y e Z do equipamento de impressão. Os eixos X e Y são paralelos à plataforma e Z é a direção de construção (empilhamento das camadas) das peças. Tem forte influência nas propriedades mecânicas dos componentes impressos;
- b) *Air gap*: espaçamento entre dois filamentos vizinhos depositados dentro de uma camada. Quando estes filamentos são sobrepostos, diz-se que o *air gap* é negativo;
- c) Largura de varredura (largura de camada ou extrusão): corresponde à largura da seção transversal dos filamentos depositados. Depende do diâmetro do bico de extrusão e da espessura de camada configurada;
- d) Espessura da camada: altura das camadas depositadas ao longo do eixo Z. Assim como a largura de varredura, a espessura de camada depende do diâmetro do bico, tipicamente ajustado a um valor menor que 80% desse diâmetro (SANTANA *et al.*, 2018);
- e) Ângulo de varredura: a direção dos filamentos depositados dentro das camadas em relação ao eixo X da plataforma de construção;
- f) Densidade de preenchimento: é a porcentagem do volume interno das peças que será preenchido com material de construção. Um valor de 0% corresponde à uma peça oca, enquanto o ajuste em 100% seria o máximo de material possível de ser inserido no interior do modelo;
- g) Estratégia de preenchimento: padrão utilizado para realizar o preenchimento da peça. As três estratégias de preenchimento tradicionalmente utilizadas são: *raster* (filamentos depositados em zig-zag); contorno/concêntrico (reprodução do perímetro ou perfil da peça); ou a combinação dos dois (SANTANA *et al.*, 2018).
- h) Velocidade de impressão: velocidade linear (plano XY) do cabeçote de extrusão durante a deposição do material nas camadas;
- i) Temperatura de extrusão: a temperatura na qual o filamento de um material é aquecido durante o processo FFF. A temperatura de extrusão depende de vários aspectos, por exemplo, do tipo de material ou da velocidade de impressão.

Figura 9 – Representação esquemática dos principais parâmetros do processo de fabricação por filamento fundido.



Fonte: Adaptado de DEY e YODO, 2019; SANTANA *et al.*, 2018; SOLOMON; SEVELL; GUNASEKARAN, 2021).

A literatura apresenta uma quantidade considerável de pesquisas realizadas para analisar os impactos dos parâmetros FFF na precisão dimensional, rugosidade da superfície, tempo de construção, propriedades mecânicas, entre outros aspectos relacionados à qualidade das peças impressas. Dey e Yodo (2019) destacam que os parâmetros de processo que podem afetar as propriedades das peças são numerosos e frequentemente interdependentes. Por esse motivo, a análise da influência desses parâmetros, tal como a definição experimental de parâmetros ótimos, são grandes desafios (DEY e YODO, 2019).

#### **2.3.4. Materiais utilizados para FFF**

Um dos fatores que limita o emprego industrial da FFF é oferta limitada de materiais que podem ser utilizados como filamentos (DEY e YODO, 2019). Nesse contexto, o desenvolvimento de novos materiais e aprimoramento dos materiais existentes é um ponto focal para a difusão da FFF. Atualmente, os principais materiais utilizados são os filamentos termoplásticos de acrilonitrila butadieno estireno (ABS), poli(ácido láctico) (PLA), politereftalato de etileno glicol (PETG), policarbonato (PC), Nylon (SANTANA *et al.*, 2018) e, mais recentemente, polipropileno (PP). As características desses filamentos são apresentadas a seguir:

- a) Acrilonitrila butadieno estireno (ABS): o ABS, um polímero termoplástico e amorfo, é um dos materiais comumente usados para fazer peças por FFF. Esse material se destaca por sua resistência ao impacto, tenacidade e elevada estabilidade térmica (DEY e YODO, 2019). Por outro lado, o ABS tem uma alta tendência ao empenamento, principalmente quando a peça é resfriada de maneira não homogênea (SANTANA *et al.*, 2018). Por esse motivo, o aquecimento da plataforma de construção é recomendado e, frequentemente, necessário para evitar empenamentos;
- b) Poli(ácido láctico) (PLA): o PLA é um polímero que pode ser semicristalino ou amorfo, sendo amplamente utilizados em FFF. O PLA se destaca por ser um termoplástico biodegradável e apresentar características termomecânicas superiores àquelas do ABS (SANTANA *et al.*, 2018). Nesse tocante, sua maior resistência mecânica e menor coeficiente de expansão térmica, conferem ao material excelente processabilidade, além de reduzir efeitos como o empenamento durante o processo de fabricação (CASAVOLA *et al.*, 2017). Em contrapartida, peças de PLA tendem a apresentar um acabamento superficial inferior, o que pode exigir maiores cuidados durante seu pós-processamento (DEY e YODO, 2019). Além disso, a fragilidade inerente, baixo alongamento até a ruptura e baixa resistência ao impacto desse material, limitam o uso desse material em algumas aplicações (SANTANA *et al.*, 2018);
- c) Politereftalato de etileno glicol (PETG): esse material amorfo é o resultado da modificação do politereftalato de etileno (PET), pela adição de um grupo glicol durante sua

polimerização. O PETG tem ganhado espaço no mercado por reunir as melhores qualidades do ABS, isto é, sua resistência mecânica e ductilidade, com a facilidade de impressão que o PLA (SANTANA *et al.*, 2018). Devido às suas notáveis tenacidade, flexibilidade, e capacidade de processamento (ALZHRANI, 2017), o PETG se destaca por sua capacidade de produzir peças flexíveis e duráveis;

- d) Policarbonatos (PCs): PCs estão entre os termoplásticos industriais mais utilizados. Esses materiais amorfos se destacam por apresentar elevadas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e ótimo acabamento das superfícies. Esse conjunto de propriedades, os tornam ideal para ambientes de engenharia exigentes ou aplicações que exigem alta resistência à flexão e resistência à tração (DEY e YODO, 2019). Todavia, o processamento desses materiais por sistemas FFF de baixo custo é limitado pela exigência de temperaturas de extrusão elevadas;
- e) *Nylon*: nome genérico para a família das poliamidas, é um material semicristalino que se destaca por sua elevada tenacidade, ductilidade e resistência ao impacto. Por esse motivo, esse material pode ser escolhido como filamento se o requisito for imprimir peças mais flexíveis e duráveis. Todavia, por ser um material higroscópico, o Nylon é altamente sensível à umidade. Logo, esse material tende a absorver a umidade do ar, resultando na deterioração das propriedades do filamento e das características da peça (DEY e YODO, 2019);
- f) Polipropileno (PP): apesar de ser um dos polímeros mais utilizados no mundo, o PP ainda é pouco explorado na FFF. Esse material se destaca por suas elevadas resistências à fadiga e ao impacto, estabilidade térmica e ambiental, flexibilidade e elevada resistência química. Esse conjunto de propriedades, combinado à baixa densidade do PP, o tornam ideal para a produção de componentes duráveis e flexíveis. Todavia, assim como ABS e Nylon, esse material tende a se contrair significativamente durante o resfriamento, o que pode gerar empenamentos e delaminações. Além disso, devido a sua baixa energia superficial, a adesão na plataforma de construção também é um desafio durante a impressão de componentes neste material; que pode, por sua vez, ser contornado pelo uso de adesivos apropriados (KRISTIAWAN *et al.*, 2021).

Outros materiais utilizados como filamento são: poli(éter éter cetona) (PEEK), polieterimida (PEI), poliestireno de alto impacto (HIPS), polifenilsulfona (PPSF) e poliuretano termoplástico (TPU).

Esses materiais apresentam propriedades específicas que conferem a eles elevado potencial tecnológico. Entretanto, a maioria desses filamentos ainda está em processo de desenvolvimento ou não são facilmente obtidos no mercado. Assim, nota-se a necessidade de explorar novos materiais, além de desenvolver materiais compósitos ou filamentos híbridos, incluindo materiais biocompósitos e bioplásticos (DEY e YODO, 2019).

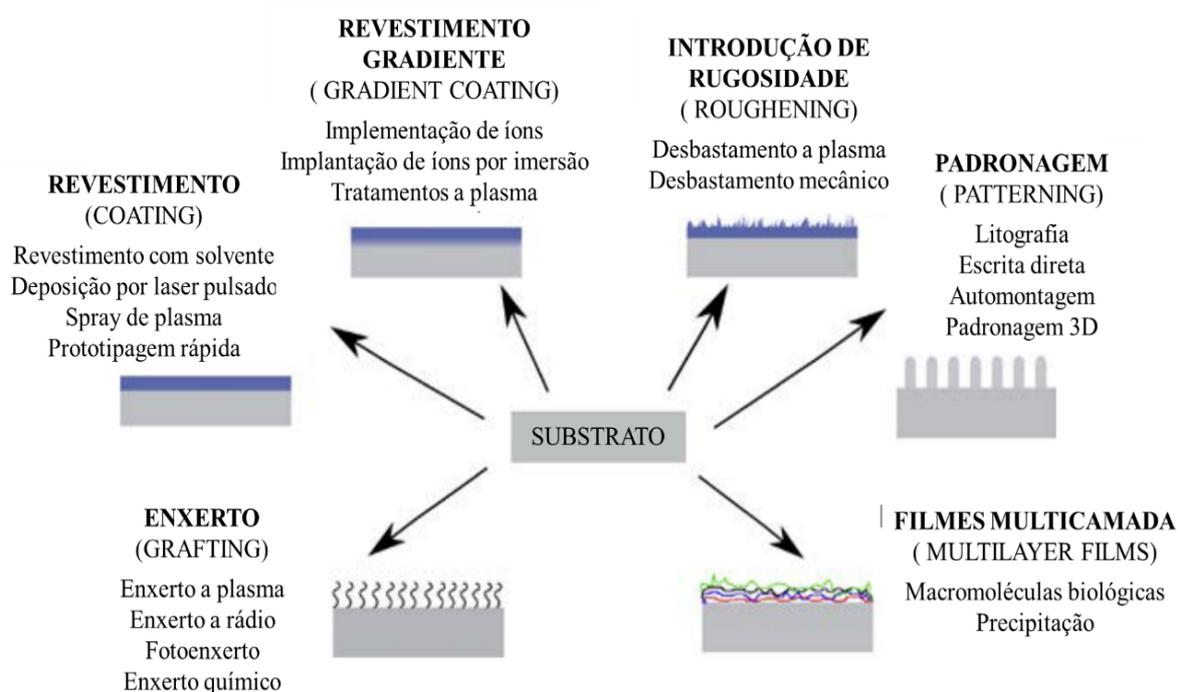
## 2.4. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS

Nos últimos 15 anos, os polímeros entraram efetivamente em campos de aplicação avançados graças à sua crescente capacidade de serem adaptados para necessidades específicas. Isso pode ser atribuído em partes aos processos de modificação de superfície. Nesses processos, a superfície de um substrato polimérico é modificada pela introdução de espécies ou topografias que visam melhorar propriedades específicas à superfície, mantendo as propriedades desejáveis do volume do substrato (AWAJA *et al.*, 2009). Nessa seção, os métodos de modificação superficial, assim como os mecanismos de adesão à superfície, serão brevemente discutidos. Por fim, serão apresentados os métodos de pós-tratamento comumente utilizados em peças obtidas por FFF para melhoria do acabamento superficial.

### 2.4.1. Métodos de modificação superficial de polímeros

Ao longo dos anos, muitas técnicas de modificação da superfície, geralmente utilizadas em outras classes de materiais, foram adaptadas para os materiais poliméricos (MICHAEL *et al.*, 2017), conforme ilustra a Figura 10. Tradicionalmente, essas técnicas de modificação superficial são divididas entre métodos físico-químicos e mecânicos. Todavia, devido ao desenvolvimento de novas técnicas para uso de polímeros como biomateriais, foi criada a categoria de métodos biológicos (FABBRI; MESSORI, 2017).

Figura 10 – Técnicas de modificação superficial utilizadas em polímeros.



Fonte: Adaptado de MICHAEL *et al.*(2017).

A modificação da superfície de polímeros por meio de métodos físico-químicos abrange técnicas de revestimento de superfície, polimento, jateamento com granalhas, corrosão, deposição de

vapor ou métodos de automontagem. Na maioria dessas técnicas, espécies são anexadas à superfície do substrato, por meio de interações físicas ou químicas, de modo a aprimorar as propriedades da superfície (MICHAEL *et al.*, 2017). Embora os métodos físico-químicos sejam eficientemente utilizados em larga escala, há algumas desvantagens quanto ao seu uso, por exemplo, a necessidade de controle de processo rigoroso e elevado impacto ambiental (FABBRI; MESSORI, 2017).

Dentre os métodos físico-químicos, destaca-se a aplicação de revestimentos por meios líquidos. A esse respeito, a adequação de um revestimento pode ser qualificada por uma série de fatores como sua adesão ao substrato, propriedades mecânicas (e.g. resistência ao desgaste e dureza) e propriedades funcionais conferidas (e.g. molhabilidade, resistência química e características antibacterianas) (FABBRI; MESSORI, 2017).

Os métodos mecânicos modificam a superfície do material sem uso de agentes químicos. Esses métodos consistem na introdução de rugosidades nas escalas micro e nanométricas, o que modifica a molhabilidade da superfície e, conseqüentemente, a capacidade de adesão ao substrato. Por não exigir controle tão rigoroso do processo e dispensar a necessidade de agentes químicos, os métodos mecânicos são relativamente mais simples, escalonáveis, sustentáveis e econômicos em relação a métodos físico-químicos (NEMANI *et al.*, 2018).

Por fim, o método biológico é baseado no anexo de biomoléculas, ou células, à superfície do material. Essa rota visa melhorar a resposta biológica dos substratos, sendo mais utilizada em aplicações médicas, por exemplo, para melhoria da biocompatibilidade e hemocompatibilidade (MICHAEL *et al.*, 2017).

#### **2.4.2. Mecanismos de adesão**

A adesão pode ser definida como as interações interatômicas e intermoleculares na interface de duas superfícies (POISSON *et al.*, 2006). A descrição desse fenômeno é um desafio, tendo em vista que adesão é uma função de uma série de fatores multi e interdisciplinares que interagem de maneira sistêmica. A literatura recente sobre o tema define três mecanismos fundamentais sobre a adesão de um revestimento a um substrato: interação mecânica, interação química e influência termodinâmica (AWAJA *et al.*, 2009).

O mecanismo de interação mecânica é baseado no acoplamento das superfícies em contato a partir de suas rugosidades (AWAJA *et al.*, 2009; PATHANATECHA, 2019). Esse mecanismo assume que quanto maior for intertravamento entre as superfícies rugosas, maior será a força de adesão. A partir dessa perspectiva, quanto mais um revestimento flui e se solidificar nos poros e fendas na superfície do substrato, maior será a adesão desse revestimento (PATHANATECHA, 2019). Vale notar que a capacidade do revestimento de preencher os poros da superfície também é importante para evitar que eventuais vazios possibilitem a penetração de água ou contaminantes, já que esses podem levar à degradação e/ou delaminação do revestimento (AWAJA *et al.*, 2009).

Por outro lado, o mecanismo de interação química é baseado nas forças intermoleculares isto é, ligações secundárias (forças de van der Waals) e ligações primárias (iônicas, covalentes e metálicas) (PATHANATECHA, 2019). Esse mecanismo assume que a força de adesão resulta da soma global das forças interfaciais presentes na interface. Assim, no caso de revestimentos poliméricos, é mais comum que a força de adesão seja mais influenciada pelas ligações secundárias já que interações primárias são pouco frequentes para a maioria dos sistemas.

Uma teoria importante no contexto do mecanismo de interação química foi identificada por Basin (1998) ao avaliar a interação entre substratos sólidos e solventes orgânicos. O autor relata que o número de ligações aumenta com a área de contato até a força de adesão assumir um valor máximo. A partir desse número de ligações, a concentração excessiva de tensões na interface faz com que a força de adesão diminua (BASIN, 1984). Similarmente, Chen *et al.* (2008) também concluíram que o excesso de ligações química na interface pode ter um efeito negativo sobre a resistência do revestimento. Os autores identificaram a resistência de uma camada adesiva é inversamente proporcional à espessura dessa camada. Sendo assim, a força de adesão de camadas adesivas menos espessas é maior devido à sua capacidade de dissipar tensões através da interface (CHEN *et al.*, 2008).

Por fim, a adesão também é afetada pela termodinâmica do sistema (PATHANATECHA, 2019). Do ponto de vista teórico, um líquido “molha” um substrato quando a energia superficial desse líquido é menor do que aquela do substrato. Dessa forma, quando um revestimento entra em contato com um substrato, o sistema tenderá a minimizar a energia livre, o que ocorre antes mesmo das ligações químicas serem formadas (AWAJA *et al.*, 2009). Por esse motivo, defensores do modelo termodinâmico de adesão argumentam que uma boa adesão depende do equilíbrio na interface, sendo a influência dos demais mecanismos meramente marginais.

### **2.4.3. Adsorção de polímeros**

Adsorção é a adesão de átomos, moléculas ou íons de uma solução sólida ou líquida à superfície de um sólido (AWAJA *et al.*, 2009; MICHAEL *et al.*, 2017). Como discutido anteriormente, a criação de um revestimento à uma superfície visa modificar as propriedades dessa, preservando as propriedades do material de base do substrato. Nesse contexto, a adsorção de PANi à superfície de um componente feito de um polímero isolante tem o potencial de produzir componentes eletroativos, mesmo que esses sejam feitos de um material isolante.

De maneira geral, a adsorção do polímero ocorre através de três etapas sequenciais: difusão, fixação e rearranjo. A etapa de difusão envolve o transporte das espécies em solução para a superfície do substrato. Em seguida, a fixação depende a adesão dessas espécies à superfície do substrato, o que pode acontecer por meio dos mecanismos discutidos na seção 2.4.2. No caso da polimerização *in situ* de PANi, os mecanismos de adesão predominantes tendem a ser a interação química e efeitos termodinâmicos. Por fim, durante o rearranjo, ocorre o relaxamento das cadeias adsorvidas na

superfície, de forma que as cadeias se distribuam e se acomodem na superfície do substrato (MICHAEL *et al.*, 2017).

O processo de adsorção depende de alguns fatores atrelados ao solvente como pureza, potencial hidrogeniônico (pH) e força iônica; propriedades do polímero adsorvido como peso molecular, densidade e razão superfície-volume; assim como pressão e temperatura (AWAJA *et al.*, 2009). De maneira geral, a adsorção é favorecida quando a interação entre o solvente e o polímero é fraca. Assim, convém que o componente seja quimicamente estável no em relação à solução em questão. Isso também garante que a precisão dimensional do componente revestido não seja perdida durante o processo. Ademais, a adsorção é favorecida caso o polímero adsorvido apresente alto peso molecular, densidade elevada e grandes relações superfície-volume. Por fim, é pressões elevadas e baixas temperaturas são preferíveis para garantir máxima adsorção (MICHAEL *et al.*, 2017).

#### **2.4.4. Técnicas de pós-tratamento de utilizadas em peças produzidas por FFF**

Devido ao diâmetro fixo do bico calibrado, juntamente com o processo de construção em camadas, a superfície lateral externa de peças produzidas por FFF tendem a apresentar uma textura característica de uma superfície ondulada. Embora o acabamento da superfície possa ser relativamente controlado através dos parâmetros de processo, esse controle é limitado e frequentemente resulta em maiores tempos de impressão (GIBSON *et al.*, 2021). Por esse motivo, métodos de pós-processamento são frequentemente adotados para melhorar a rugosidade da superfície dessas peças, garantindo a precisão dimensional desejada ao componente final (CHOHAN e SINGH, 2017). Muitas técnicas de pós-processamento para peças FFF têm sido investigadas e aplicadas, podendo ser classificados como métodos mecânicos e químicos (CANO-VICENT *et al.*, 2021; CHOHAN e SINGH, 2017).

Os métodos de pós-processamento mecânico são concentrados na usinagem ou na deformação intencional dos picos dos perfis de superfície (CHOHAN e SINGH, 2017). As técnicas inclusas nessa categoria são técnicas convencionais de acabamento geralmente utilizada em componentes fabricados em materiais metálicos. Nesse contexto, se enquadram as técnicas de lixamento, usinagem a quente, tamboreamento, fresamento, jateamento com abrasivo, polimento, entre outros (CANO-VICENT *et al.*, 2021). Nota-se que a resposta de materiais poliméricos a essas técnicas é diferente daquela apresentada por materiais metálicos, o que deve ser considerado na escolha da técnica utilizada. Essa escolha também depende do acabamento desejado a superfície. Por exemplo, se um acabamento fosco – superfície com maior rugosidade – for desejado, jateamento de abrasivo pode ser utilizado. Em contrapartida, caso uma superfície lisa seja desejada – superfície com menor rugosidade – então lixamento e polimento são preferíveis (GIBSON *et al.*, 2021).

De maneira geral, os métodos mecânicos apresentam vários desafios no tratamento de peças com geometrias complexas. Devido à ação de abrasivos, essas técnicas tendem a gerar o arredondamento de arestas e cantos vivos, frequentemente distorcendo a geometria da peça. Além disso, detalhes na peça impressa como reentrâncias e entalhes podem limitar o acesso de abrasivos. Sendo

assim, esses fatores devem ser considerados na escolha pela técnica de pós-processamento. Em contrapartida, esses métodos se destacam por sua reprodutibilidade, o que viabiliza acabamento das superfícies de maneira uniforme na produção massiva de peças (BOTTINI; BOSCHETTO; VENIALI, 2014).

Os métodos de pós-processamento químicos partem do princípio de que a superfície de materiais poliméricos pode ser facilmente modificada por agentes químicos para melhorar o acabamento das superfícies dos componentes (CANO-VICENT *et al.*, 2021). Essa categoria abrange a pintura, revestimento, aquecimento, deposição de vapores, mergulho em acetona, entre outras (CHOHAN e SINGH, 2017). Ao contrário dos métodos mecânicos, os métodos químicos não exigem o contato de ferramentas com a superfície, o que tende a gerar acabamentos mais uniformes e melhores estabilidades dimensionais e geométricas (CANO-VICENT *et al.*, 2021). Em contrapartida, é possível que os tratamentos químicos modifiquem o substrato, afetando, portanto, promovendo degradação e afetando as propriedades térmicas da peça (CHOHAN e SINGH, 2017).

As principais técnicas de pós-processamento utilizadas em peças impressas por FFF, referentes aos métodos mecânico e químico, são descritas no Quadro 3.

Quadro 3 – Principais técnicas de pós-tratamento utilizadas em peças obtidas por FFF.

Técnicas de pós-tratamento		Descrição
Métodos mecânicos	Lixamento manual	Técnica é baseada no uso de lixas (geralmente de granulometrias de 120 e 320 <i>mesh</i> ) para remoção de suportes, rebarbas e fios de filamento. Tem como vantagem ser simples e econômico. Todavia, como o resultado depende da habilidade do operador, tende a ser menos consistente e preciso.
	Fresamento	Lixas com diferentes granulometrias são montadas em um rebolo e rotacionadas continuamente. Ao atritar a superfície da peça contra a lixa em rotação, material da superfície é removido gerando uma superfície plana. Em comparação com o lixamento manual, esse processo garante maior precisão dimensional por um custo ainda relativamente baixo. Entretanto, o processo é pouco aplicável para o tratamento de superfícies curvas, sendo mais indicado para planificação.
	Usinagem por corte quente	Uma ferramenta aquecida é utilizada para remover as rebarbas do material, levando a uma redução da rugosidade superficial. Existem sistemas modernos que permitem a integração de cortadores a quente com diferentes formados a máquinas de controle numérico computacional (CNC). Embora esses sistemas levem a uma melhoria considerável no acabamento superficial, o mecanismo complexo apresenta complicações práticas de fabricação como custo e tempo elevados.
		Continua

Quadro 3 – Principais técnicas de pós-tratamento utilizadas em peças obtidas por FFF. Continuação	
<b>Métodos mecânicos</b>	<p><b>Polimento com esferas</b></p> <p>Esferas de dureza superior àquela do material são pressionadas contra a superfície, levando à deformação plástica dos picos. Como resultado, nota-se não só uma diminuição da rugosidade superficial, mas também um aumento de dureza da superfície, devido ao encruamento.</p> <p>Uma desvantagem da técnica é que o custo inicial da ferramenta de polimento com esferas é alto. Além disso, essa técnica é pouco aplicável para componentes com pequenas dimensões ou paredes finas, já que as forças aplicadas durante o polimento são elevadas e podem levar à deformação indesejada da peça.</p>
	<p><b>Tamboreamento</b></p> <p>As peças são carregadas em um tambor giratório fechado com um composto abrasivo e água. O processo permite tratamento em massa, requer baixo custo inicial, de operação e manutenção e é capaz de usinar diferentes geometrias sem o uso de qualquer acessório.</p> <p>Todavia, o abrasivo dificilmente acessa superfícies planas, reentrâncias e entalhes, tornando esse processo pouco indicado para tratamento superficial de peças com geometrias complexas.</p>
	<p><b>Acabamento vibratório</b></p> <p>O acabamento das peças é feito em uma bacia contendo compostos abrasivos finos misturados em água. Através de um conjunto de molas a bacia é vibrada, fazendo com que os compostos abrasivos removam o material em excesso na superfície. Além disso, como os picos na superfície são deformados plasticamente, o aumento da dureza superficial também é observado.</p> <p>Essa técnica permite o acabamento superficial de muitas peças simultaneamente. Todavia, geometrias complexas podem fazer com que o meio abrasivo fique preso em cavidades.</p>
	<p><b>Jateamento com abrasivo</b></p> <p>Neste método, um jato líquido contendo partículas abrasivos incide sobre a superfície áspera em alta velocidade. Isso resulta na remoção das rebarbas e, conseqüentemente, redução da rugosidade superficial.</p> <p>A principal desvantagem da técnica é a remoção não uniforme de material devido à incapacidade de controle pleno da pressão do jato. Esse fator tende a gerar grande remoção de material, o que pode afetar a precisão dimensional da peça.</p>
	<p><b>Pintura manual</b></p> <p>Tintas contendo produtos químicos como acetona, diluente, heptano e tolueno são aplicadas sobre a superfície da peça dissolvendo quimicamente as arestas e unindo as camadas.</p> <p>Embora a aplicação manual dessas tintas economize tempo e custo, os métodos manuais não são uniformes e tendem a gerar um acabamento superficial irregular.</p>
	Continua

Quadro 3 – Principais técnicas de pós-tratamento utilizadas em peças obtidas por FFF.		
Continuação		
	Mergulho em acetona	<p>Nesse processo, as peças FFF são mergulhadas em uma solução de acetona com concentrações tipicamente entre 60 e 90% por um tempo específico. A acetona promove a descamação superficial resultando no polimento químico da superfície.</p> <p>Esse processo se destaca por ser eficaz, fácil, rápido e econômico. Entretanto, há risco de degradação de pequenas características das peças, principalmente no uso de soluções com concentração elevada e grandes tempos de imersão. Ainda assim, o método pode ser controlado, automatizado e mecanizado para realizar acabamentos mais precisos e sistemáticos.</p>
	Suavização por vapor	<p>De maneira semelhante à pintura manual, a peça impressa é exposta a um solvente vaporizado que dissolve quimicamente as arestas, unindo camadas e promovendo um melhor acabamento superficial.</p> <p>Essa técnica se destaca por promover excelente acabamento superficial em questão de minutos. Todavia, por envolver vapores frequentemente tóxicos, cuidados são exigidos para sua aplicação segura. Nesse tocante, a técnica exige ambientes arejados e uso de equipamentos resistentes ao solvente utilizado.</p>
	Galvanização	<p>Nesse processo, a superfície das peças FFF é limpa e então submetida a um processo para aumento da rugosidade. As peças são então revestidas e revestidas com paládio, que atua como agente de ligação. Finalmente, o cromo é depositado, conferindo à peça bom acabamento superficial, resistência ao desgaste e resistência mecânica.</p> <p>A principal limitação da galvanização é o custo adicional do processo e o campo limitado de aplicações. Além disso, apesar das propriedades conferidas, as dimensões das peças são alteradas com a aplicação do revestimento.</p>
<b>Métodos químicos</b>	Mergulho em acetona	<p>Nesse processo, as peças FFF são mergulhadas em uma solução de acetona com concentrações tipicamente entre 60 e 90% por um tempo específico. A acetona promove a descamação superficial resultando no polimento químico da superfície.</p> <p>Esse processo se destaca por ser eficaz, fácil, rápido e econômico. Entretanto, há risco de degradação de pequenas características das peças, principalmente no uso de soluções com concentração elevada e grandes tempos de imersão. Ainda assim, o método pode ser controlado, automatizado e mecanizado para realizar acabamentos mais precisos e sistemáticos.</p>
		Continua

Quadro 3 – Principais técnicas de pós-tratamento utilizadas em peças obtidas por FFF. Continuação	
Suavização por vapor	De maneira semelhante à pintura manual, a peça impressa é exposta a um solvente vaporizado que dissolve quimicamente as arestas, unindo camadas e promover um melhor acabamento superficial. Essa técnica se destaca por promover excelente acabamento superficial em questão de minutos. Todavia, por envolver vapores frequentemente tóxicos, cuidados são exigidos para sua aplicação segura. Sendo assim, a técnica exige ambientes arejados e uso de equipamentos resistentes ao solvente utilizado.
Infiltração	Técnica baseada na infiltração de um material líquido de baixa viscosidade em partes caracterizadas por uma estrutura porosa. Força capilar, pressão ou vácuo podem ser utilizados para auxiliar na difusão de líquidos através dos poros das peças.
Revestimento	O revestimento envolve a aplicação de uma película fina de um material de revestimento na superfície externa da peça. Este processo apresenta algumas semelhanças no que diz respeito à infiltração, mas visa principalmente fornecer uma camada superficial para cobrir a peça ao invés de preencher seus poros internos.
Metalização	A metalização consiste na deposição de uma fina camada de material metálico em sua superfície. Esse pós-tratamento pode ser realizado por meio de técnicas como deposição física de vapor e deposição química de vapor. Esse processo é frequentemente utilizado e usado para aumentar a condutividade elétrica, resistência mecânica, durabilidade e resistência térmica de materiais poliméricos.

Fonte: CHOHAN e SINGH (2017); TAMBURRINO *et al.* (2021).

Além dos métodos mecânicos e químicos, algumas classificações listam também métodos térmicos e baseados em irradiação (SAWANT; SHINDE; RAYKAR, 2023).

Os processos térmicos envolvem a aplicação controlada de calor às peças impressas para melhorar suas propriedades físicas e mecânicas. Esses processos incluem aquecimento local da superfície, recozimento e outros tratamentos térmicos para alívio de tensões e modificações na estrutura cristalina (TAMBURRINO *et al.*, 2021). Essas técnicas podem promover a ligação entre as camadas, reduzir tensões residuais, aumentar a resistência mecânica, melhorar a estabilidade dimensional e, em alguns casos, modificar a estrutura molecular do material, resultando em peças com maior resistência mecânica, durabilidade e desempenho geral (HART *et al.*, 2018; NEFF *et al.*, 2019; PRAJAPATI *et al.*, 2019).

Por outro lado, os processos baseados em irradiação e técnicas de pós-tratamento baseadas em irradiação, como pós-cura com radiação UV, envolvem a exposição das peças impressas a fontes de radiação (TAMBURRINO *et al.*, 2021). Esses métodos visam melhorar as propriedades físicas e estéticas das peças, promovendo a cura completa de resinas fotossensíveis. Esse processo não só resulta

em um aumento da resistência mecânica e a durabilidade das peças, como em um acabamento mais suave e detalhado (BONADA *et al.*, 2017; RANKOUHI *et al.*, 2018; TAUFIK; JAIN, 2017).

#### **2.4.5. Revestimento e infiltração como técnicas de pós-tratamento de peças produzidas por manufatura aditiva por extrusão**

Conforme discutido anteriormente, uma das principais rotas de síntese de PANi é a polimerização *in situ* de Ani. Esse processo depreende a polimerização do monômero em meio líquido ácido, fazendo com que esse seja depositado em um substrato (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; BOEVA; SERGEYEV, 2014; MATTOSO, 1996; WALLACE *et al.*, 2003). Considerando as técnicas de pós-tratamento destacadas na seção anterior, revestimento e infiltração são provavelmente aquelas que mais se assemelham dessa rota de síntese. Por um lado, o revestimento depreende a formação de uma película fina de material na superfície do material revestido, de maneira análoga à formação de um filme de PANi na superfície do substrato durante a polimerização *in situ*. Por outro, a polimerização *in situ* ocorre em meio líquido de baixa viscosidade, que atende aos requisitos necessários para líquidos utilizados em pós-tratamentos de infiltração. Considerando a relevância das técnicas em questão para este estudo, convém abordar como revestimento e infiltração têm sido aplicadas como pós-tratamentos em peças produzidas por MA por extrusão.

Dentre as técnicas de revestimento, o revestimento por imersão é uma das mais utilizadas (TAMBURRINO *et al.*, 2021). Nessa técnica, a peça a ser revestida passa por ciclos de imersão e remoção em um recipiente contendo o produto para revestimento (DE CAMPOS *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2019; ZHU *et al.*, 2015). Nesse processo, fatores como o número de ciclos de imersão, tempo de imersão, velocidades de imersão e remoção, composição do produto de revestimento e temperatura do meio de revestimento devem ser consideradas (TAMBURRINO *et al.*, 2021). Alternativamente, o revestimento pode acontecer por aplicação por pincelamento ou por pulverização na superfície (BARONE *et al.*, 2020; LEITE *et al.*, 2018; MIGUEL *et al.*, 2019; VICENTE *et al.*, 2019).

Tipicamente, os materiais utilizados para revestimento de peças fabricadas por MA a base de extrusão de material consistem em resinas como vernizes, poliuretano e resinas fotocuráveis (TAMBURRINO *et al.*, 2021). Além disso, cargas específicas podem ser adicionadas a essas resinas visando a obtenção de funcionalidades avançadas. No que diz respeito ao tema, a literatura relata exemplos nos quais pós-tratamentos de revestimento foram utilizados em amostras produzidas por técnicas de MA a base de extrusão e resultaram na melhoria de propriedades mecânicas (BARONE *et al.*, 2020; VICENTE *et al.*, 2019); melhoria do acabamento da superfície (NGUYEN; LEE, 2018; ZHU *et al.*, 2015); diminuição da molhabilidade (LEE *et al.*, 2019) e absorção de água (BARONE *et al.*, 2020; MIGUEL *et al.*, 2019; VICENTE *et al.*, 2019).

Conforme apresentado no Quadro 3, a técnica de infiltração apresenta grandes similaridades com o revestimento. Todavia, enquanto o revestimento visa a modificação da superfície, a infiltração

atua no volume. Nesse contexto, a infiltração é uma das técnicas de pós-processamento mais eficazes para melhorar as propriedades de peças porosas (TAMBURRINO *et al.*, 2021).

Assim como nos processos de revestimento, os principais materiais utilizados para infiltração são resinas termofixas, como poliuretano, ciano acrilato e epóxi. A natureza e propriedades do material infiltrante são responsáveis por modificar as propriedades da peça infiltrada. Nesse contexto, a infiltração é frequentemente utilizada para melhorar as propriedades mecânicas, acabamento da superfície e as estabilidades dimensional e térmica das peças infiltradas (FENG *et al.*, 2018; JO *et al.*, 2016; ZALDIVAR *et al.*, 2017). Além disso, assim como no caso de revestimento, esse processo pode resultar em redução da absorção de umidade, tendo em vista a redução de porosidade intrínseca ao processo de infiltração (BARONE *et al.*, 2020).

## 2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Fica evidente, a partir da revisão de literatura, o potencial tecnológico dos polímeros intrinsecamente condutores. A PANi se destaca dentre esses materiais por suas propriedades elétricas tunáveis, facilidade de síntese e baixo-custo. Em contrapartida, a estrutura conjugada rígida desse material faz com que ele seja frágil, de difícil termoformabilidade e insolúvel na maioria dos solventes comuns (RYAN *et al.*, 2022). Essas características conferem à PANi baixa processabilidade, que limita a aplicações comerciais do material a geometrias simples e rígidas (MENZEL e TUDELA, 2022).

Uma tecnologia que apresenta o potencial de subverter esse estigma é a Manufatura Aditiva. Dentre as técnicas de MA, a Fabricação por Filamento Fundido se destaca por seu sistema de baixo-custo, capacidade de produzir geometrias complexas e potencial de condensar a cadeia de produção de um produto (ATTARAN, 2017; GIBSON *et al.*, 2021; MENZEL e TUDELA, 2022). Entretanto, por se tratar de uma tecnologia em desenvolvimento, a oferta de filamentos comerciais para FFF ainda é limitada (DEY e YODO, 2019). Além disso, a fabricação de filamentos em pequena escala também é um desafio. Nota-se que sem um ferramental robusto, há grande dificuldade em controlar o diâmetro do filamento, sua reologia e cinética de resfriamento. A baixa replicabilidade desses fatores é refletida no baixo controle sobre as propriedades mecânicas dos filamentos produzidos.

Atualmente, apenas algumas tecnologias são adaptadas para a MA de produtos a base de PANi (MENZEL e TUDELA, 2022). Dentre essas, apenas a Escrita Direta com Tinta é capaz de produzir estruturas com teores elevados de PANi. Em contrapartida, foi observado também que essas estruturas apresentam baixas precisão dimensional e propriedades mecânicas (ARIAS-FERREIRO *et al.*, 2020, 2021). A FFF de produtos a base de PANi também foi explorada. Foi observado que, a quantidade de PANi que pode ser incorporada a um filamento, sem afetar sua estabilidade e capacidade de impressão, é limitada (CRIADO-GONZALEZ *et al.*, 2021; MENZEL e TUDELA, 2022; RYAN *et al.*, 2022). Essa limitação pode ser parcialmente superada pela incorporação de aditivos condutores em conjunto à PANi. Ainda sim, altas cargas de aditivo e PANi geralmente levam a uma redução nas propriedades mecânicas devido à natureza frágil desses materiais (RYAN *et al.*, 2022). Por esse motivo, filamentos comerciais

com aditivos condutores ainda não são capazes de apresentar propriedades equivalentes àquelas da PANi pura.

Assim como a MA, a modificação superficial de polímeros também tem viabilizado novas aplicações a esses materiais. Dentre essas técnicas uma das mais utilizadas é o revestimento em meio líquido (FABBRI; MESSORI, 2017). Tendo em vista que uma das principais rotas de síntese da PANi é a polimerização *in situ* em meio ácido (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; BOEVA; SERGEYEV, 2014; MATTOSO, 1996; WALLACE *et al.*, 2003), é possível que esse processo possa ser utilizado para o revestimento peças com geometrias complexas, produzidas via FFF. Surpreendentemente, foi identificado que essa rota é pouco explorada pela literatura.

O desenvolvimento de um revestimento de PANi adequado visa sobretudo boa adesão ao substrato, resistência química e elevada condutividade elétrica. Todavia, os parâmetros de polimerização *in situ* capazes atingir esses objetivos são desconhecidos. Ademais, tendo em vista a possibilidade de customização dos parâmetros de processo da FFF, esses também podem ser modificados para otimizar o revestimento das peças produzidas por esse método de fabricação. Entretanto, a influência dos parâmetros de impressão sobre a infiltração – e, conseqüentemente, as propriedades das peças – também são desconhecidos.

Nesse contexto, este estudo visa o desenvolvimento de uma técnica de revestimento de peças obtidas por FFF via polimerização *in situ* de PANi. Essa metodologia de pós-tratamento tem o potencial de superar os obstáculos associados à MA de filamentos condutores e conferir a peças produzidas com filamentos comerciais novas funcionalidades. Por exemplo, devido às propriedades únicas da PANi, componentes revestidos com esse material podem ser utilizados como sensores químicos em diversos meios. Dessa forma, sensores de baixo-custo poderiam ser fabricados rapidamente no local do teste por FFF e então utilizados, dispensando a necessidade de aquisição de sensores frequentemente de alto-custo. Esse exemplo ilustra que a possibilidade de produzir componentes eletroativos, com geometrias complexas, a partir de uma técnica de baixo custo, pode ser a chave para superar o estigma da eletrônica rígida e viabilizar aplicações de grande valia tecnológica.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Conforme ilustrado pela Figura 11, a metodologia de pesquisa é dividida em quatro etapas: (i) seleção de materiais candidatos; (ii) seleção do material e método de revestimento; (iii) estudo paramétrico para avaliar influência dos parâmetros de impressão sobre a eficiência do revestimento e (iv) estudo de viabilidade tecnológica de peças revestidas em aplicações relacionadas à PANi.

Primeiramente, materiais candidatos para uso como substratos foram selecionados. Em seguida, critérios de seleção foram definidos com base nas condições do meio utilizado para polimerização *in situ* de Ani. A partir desses critérios filtros de seleção foram aplicados por meio do software *CES Selector*<sup>®</sup> (Granta Design Ltd.), revisão da literatura e objetivos da pesquisa em questão.

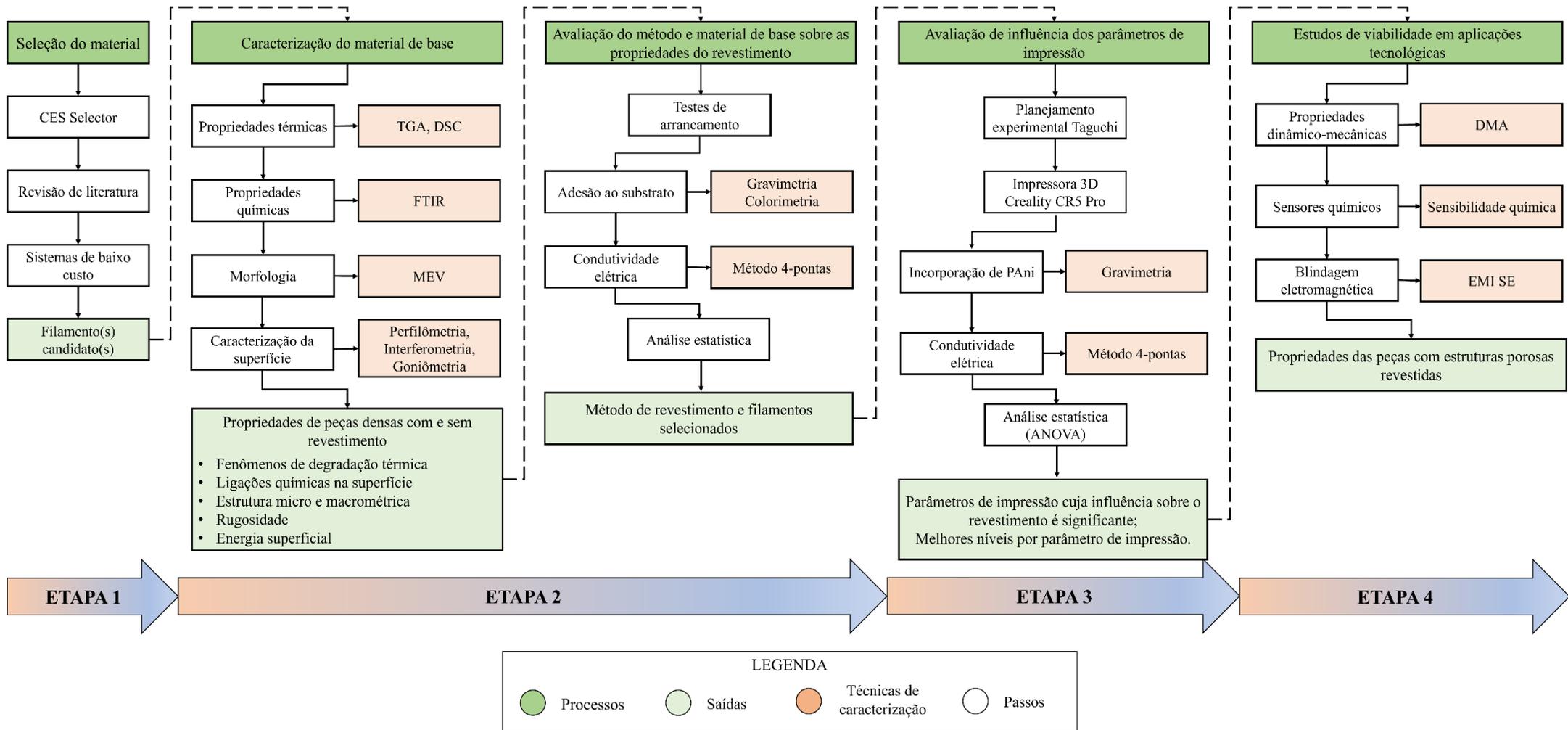
Os materiais selecionados como candidatos passaram por um processo de caracterização, com o objetivo de identificar dos efeitos da PANi sobre esses substratos. Para isso, amostras densas com e sem revestimento de PANi foram analisadas. Assim, o efeito da PANi sobre as propriedades térmicas, químicas, morfológicas e de superfície foi analisado.

Em seguida, foi realizado o primeiro estudo prático, referente à seleção do material e método de revestimento utilizados nas etapas seguintes. Os métodos de revestimento foram propostos e utilizados para recobrir amostras densas dos materiais candidatos. Testes de arrancamento foram então utilizados para avaliar a adesão de PANi aos substratos. Ademais, a incorporação mássica de PANi e condutividade elétrica dessas amostras foram aferidas. Por fim, análise estatística dos dados foi utilizada para identificar o material e método de revestimento que resultaram em um revestimento mais eficiente.

Com a seleção do filamento e método de revestimento, foi realizado o segundo estudo prático: um estudo paramétrico sobre a influência de parâmetros de impressão sobre o revestimento de estruturas porosas. Para isso, os parâmetros e níveis foram selecionados e, em seguida, foi aplicado um planejamento experimental de Taguchi. Com base nas condições estabelecidas por esse planejamento, amostras porosas foram impressas e revestidas. De maneira análoga ao estudo anterior, a incorporação mássica de PANi e condutividade elétrica foram avaliadas. Por fim, análise estatística foi realizada para avaliar se a influência dos parâmetros selecionados sobre ambas respostas foi significativa. Ademais, testes post hoc foram aplicados para identificar os melhores níveis de cada parâmetro, culminando na construção de um modelo de verificação que reúne os melhores níveis.

No terceiro e último estudo prático, foi avaliada a viabilidade tecnológica em utilizar o método de revestimento proposto em aplicações associadas a PANi. Nesse estudo foram avaliadas amostras porosas produzidas a partir do modelo de verificação. Em seguida, foram avaliadas as propriedades dinâmico-mecânicas de amostras e como elas são afetadas pelos parâmetros de impressão utilizados e pelo revestimento com PANi. Ademais, a eficácia e eficiência dessas amostras na detecção de vapor de amônia e blindagem eletromagnética foram analisadas.

Figura 11 – Metodologia proposta para desenvolvimento de técnica de revestimento de peças fabricadas por fabricação por filamento fundido via polimerização in situ de Ani.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.1. MATERIAIS

#### 3.1.1. Filamentos termoplásticos

A seleção dos filamentos termoplásticos foi realizada com o auxílio do software *CES Selector*<sup>®</sup> (Granta Design Ltd.) e da revisão da literatura sobre materiais utilizados para FFF. A partir desse processo, foi possível estabelecer candidatos que abrangeu tanto materiais já comercializados na forma de filamentos, quanto polímeros que poderiam ser transformados neste tipo de consumível.

Em seguida, o universo de materiais identificado foi submetido a critérios de seleção para definir candidatos viáveis para a aplicação almejada. Foram aplicados critérios associados à processabilidade — necessária para verificar se um material pode ser trefilado e se esse apresenta propriedades adequadas para uso na FFF —, resistência química — tendo em vista o desejo de preservar a precisão dos componentes e garantir o revestimento adequado desses — e custo — dado o desejo de desenvolver uma técnica de baixo-custo.

Ao final dos dois primeiros processos, foram identificados dois candidatos que cumpriam aos critérios de seleção adotados: polipropileno (PP) e polietileno tereftalato glicol (PETG). Com base nesse resultado, foram adquiridos dois filamentos (1,75 mm de diâmetro) para a pesquisa em questão: o filamento de *PP FL105PP* (branco) fornecido pela *Braskem*<sup>®</sup> e o filamento de PETG (transparente) fornecido pela *Slim3D*<sup>®</sup>. As propriedades de ambos os filamentos, conforme os respectivos fornecedores, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades dos filamentos utilizados no projeto de mestrado.

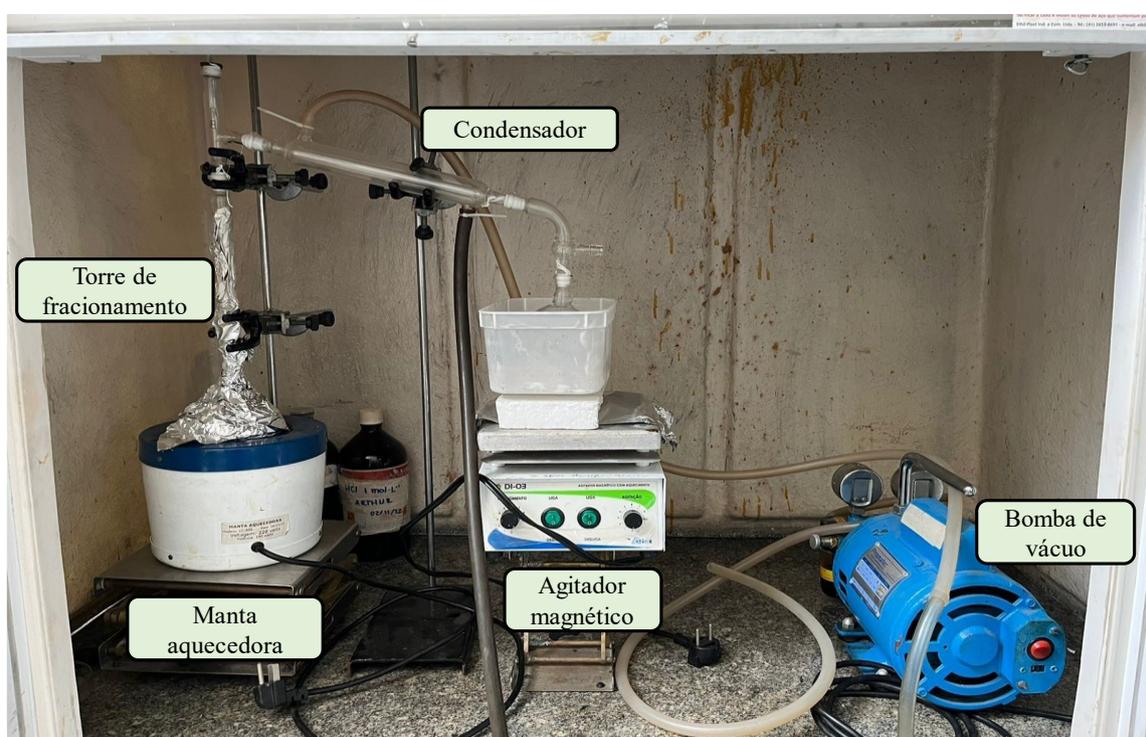
Propriedades	Filamento	
	PETG ( <i>Slim 3D</i> <sup>®</sup> )	PP FL105PP ( <i>Braskem</i> <sup>®</sup> )
Cor	Transparente	Branco
Deformação até a ruptura	180%	17%
Densidade	1,26 g/cm <sup>3</sup>	0,89 g/cm <sup>3</sup>
Diâmetro nominal	1,75 mm	1,75 mm
Módulo de flexão	1900 MPa	840 MPa
Módulo de Young	-	1020 MPa
Resistência à flexão	65 MPa	-
Resistência à tração	48 MPa	11 MPa
Resistência a impacto	10,5 kJ/m <sup>2</sup>	11,7 kJ/m <sup>2</sup>
Temperatura do bico de impressão	220 – 250 °C	220 – 230 °C

Fonte: BRASKEM (2022); SLIM3D (2020).

### 3.1.2. Polimerização *in situ* de anilina

No processo de polimerização *in situ* foram utilizados a Anilina (Ani), com teor de 99,95%; e o cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), com teor de 100,21%; ambos fornecidos pela NEON<sup>®</sup>. Antes de seu uso na polimerização *in situ*, a Ani é destilada, conforme ilustra a Figura 12. Além disso, o meio ácido utilizado inclui uma solução aquosa de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , preparado a partir da dissolução de ácido clorídrico 37% da NEON<sup>®</sup> com água destilada. Esses materiais e suas respectivas concentrações foram baseadas em trabalhos anteriores de Merlini *et al.* (2015), em que a influência de parâmetros de polimerização sobre o revestimento de mantas de PVDF eletrofiadas via polimerização *in situ* de Ani foi investigada.

Figura 12 – Aparato experimental utilizado para destilação de PANi.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 3.2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

### 3.2.1. Equipamento: Impressora 3D

A preparação de peças por FFF foi realizada com a impressora 3D *CR-5 Pro* da *Creativity*<sup>®</sup> – dimensões de plataforma de construção: 300 x 225 x 380 mm; dimensões do equipamento: 530 x 487 x 612 mm e temperatura de extrusão máxima: 300 °C –, Figura 13.

A primeira etapa para preparação de uma amostra é a definição de sua geometria. Em seguida, um modelo digital dessa amostras é produzido por meio do software de *Computer-Aided Design* (CAD) – Desenho Assistido por Computador, em português – *SolidWorks 2015* (Dassault Systèmes S.A.). Esse

modelo digital é salvo na forma de um arquivo de formato STL, que descreve a superfície de um sólido em termos de uma malha de triângulos. No arquivo STL, as coordenadas dessa malha são descritas em código binário (GIBSON *et al.*, 2021).

O arquivo STL é então transferido para o software de fatiamento *PrusaSlicer* (Prusa Research) (versão 2.4.2.). Esse por sua vez é utilizado para configurar os parâmetros do processo FFF e gerar o arquivo de *G-code*, que comanda as ações da máquina durante a impressão da amostra. Embora alguns dos parâmetros tenham sido variados durante o estudo paramétrico (apresentado na seção 3.3.2.), outras variáveis de impressão foram mantidas fixas para todas as amostras, como mostra a Tabela 2.

Ao final do processo de impressão, eventuais etapas de acabamento foram realizadas para garantir a estabilidade e padronização da geometria final desejada.

Figura 13 – Impressora 3D *Creality*<sup>®</sup> modelo *CR-5 Pro*.



Fonte: CREALITY (2022).

Tabela 2 – Parâmetros de impressão fixos.

<b>Parâmetro de impressão</b>	<b>Valor</b>
Orientação de construção	Plano
Perímetros	0
Ângulo de varredura (°)	0
Espessura da primeira camada	0,3
Velocidade de impressão (mm/s)	40
Multiplicador de extrusão	1,02
Temperatura do bico de impressão (°C)	235 (PETG) e 220 (PP)
Temperatura da mesa de impressão (°C)	70

### 3.2.2. Revestimento via polimerização *in situ* de anilina

O revestimento de peças foi realizado a partir da imersão dessas em meio líquido ácido durante a polimerização oxidativa *in situ* de Ani, utilizando  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como agente oxidante. A metodologia de polimerização *in situ* foi baseada no procedimento descrito por Merlini *et al.* (2015), Figura 14.

Primeiramente, uma quantidade adequada de Ani é adicionada a uma solução de ácido clorídrico ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e colocada sob agitação em temperatura ambiente ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), utilizando o agitador magnético *C-MAG HS 7*<sup>®</sup> (IKA<sup>®</sup>). O botão de ajuste de velocidade foi disposto na posição 1 no agitador magnético, correspondendo a cerca de 350 rpm. Em seguida, as partes impressas de PP e PETG são imersas nessa solução. Após 10 minutos, o  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dissolvido em água destilada, é adicionado lentamente por gotejamento, utilizando uma pipeta. Após 24 horas de reação, sob diferentes regimes de agitação, as peças revestidas com PANi foram lavadas cuidadosamente com água destilada para extrair os subprodutos e resíduos da reação. Por fim, as peças revestidas foram secas na estufa para secagem e esterilização da *DeLeo*<sup>®</sup> *Equipamentos Laboratoriais* (com capacidade de 252 L e controle de temperatura entre 50 e  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24h.

Os volumes da solução de ácido clorídrico contendo Ani e da solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvido devem ser iguais. Isso 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. Além disso, a soma desses volumes deve ser suficiente para garantir que as peças a serem revestidas serão completamente imersas.

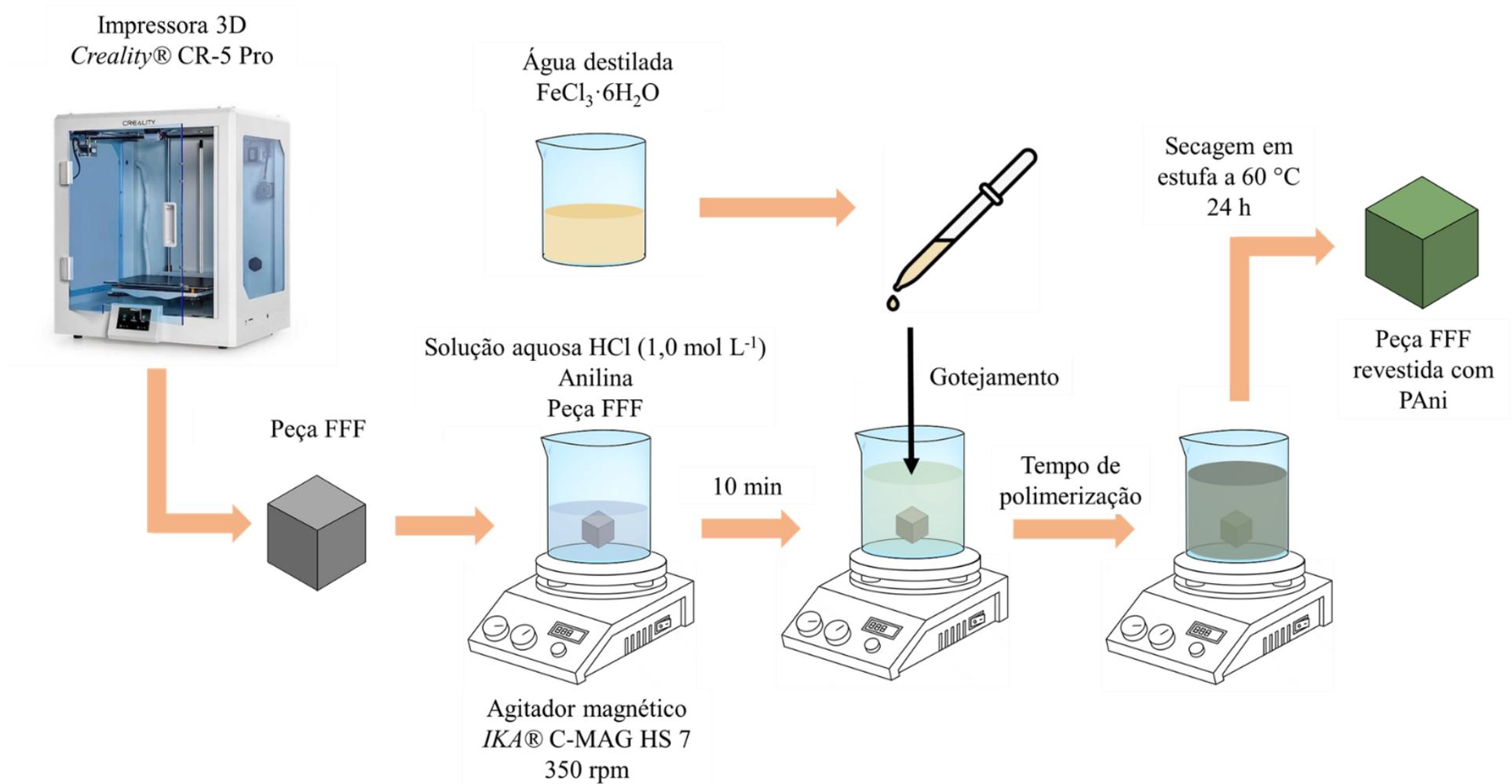
Com base nos resultados encontrados por Merlini *et al.* (2015), a concentração de Ani na solução final foi fixada em  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto a razão molar de oxidante para monômero foi fixada em 2:1 para todas as amostras. Os autores identificaram que esses parâmetros levaram a um revestimento eficiente de esteiras de PVDF eletrofiadas em termos de distribuição de PANi na superfície e condutividade elétrica, pois era próxima à dos PICs puros (MERLINI *et al.*, 2015).

No processo de revestimento de amostras porosas optou-se por uma infiltração auxiliada por vácuo. O sistema utilizado nesse procedimento pode ser observado na Figura 15.

De maneira análoga ao procedimento descrito anteriormente, um volume apropriado de solução de HCl ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) é colocado sob agitação a 350 rpm em um recipiente, nesse caso, próprio para vedação. De modo a possibilitar o revestimento simultâneo de múltiplas amostras porosas, essas são posicionadas em um suporte impresso em PETG, capaz de comportar 12 amostras, posicionadas em 4 níveis. O suporte e as amostras são então posicionados no recipiente contendo a solução de HCl e o monômero.

Após 10 minutos sob agitação, a solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em água é gotejada lentamente. Ao final da adição da solução contendo o agente oxidante, o sistema então é vedado e conectado à bomba de vácuo *Modelo 131 – Tipo 2 VC* (Primatec Equipamentos<sup>®</sup>) (vácuo final de 0,9 atm). O sistema de vácuo é então mantido durante 24 horas, até o fim do tempo de polimerização.

Figura 14 – Representação esquemática da preparação das peças FFF e revestimento via polimerização *in situ* de PANi.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 – Sistema utilizado para infiltração assistida por vácuo de amostras porosas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Tendo em vista as etapas experimentais delineadas acima e seus objetivos, foram determinadas técnicas de caracterização adequadas para atingir tais metas. Esta sessão é dedicada ao detalhamento das técnicas de caracterização utilizadas neste estudo.

#### 3.3.1. Propriedades térmicas

A análise de TGA foi utilizada para avaliar a degradação térmica das amostras. Primeiramente, os materiais de base foram avaliados como filamentos e amostras impressas. Em seguida, as amostras impressas foram revestidas com PANi e testadas. Dessa forma, foi possível avaliar fenômenos de

degradação térmica, bem como a influência do revestimento com PANi sobre a estabilidade térmica dos substratos.

As análises foram realizadas no analisador térmico *STA 449 FI Jupiter*<sup>®</sup> (Netzsch<sup>®</sup>), do Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Amostras de aproximadamente 10 mg foram analisadas em uma faixa de temperatura de 25 °C a 700 °C, mantendo uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Durante as análises foi utilizada atmosfera oxidativa de ar sintético (uma mistura de 80% de gás nitrogênio com 20% de gás oxigênio). A vazão de gás foi mantida a 40 mL/min. Duas réplicas de cada amostra foram analisadas, a partir das quais uma curva foi selecionada para análise.

### 3.3.2. Propriedades químicas

A técnica da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), no modo de reflexão atenuada (ATR), foi utilizada para verificar as principais moléculas que compõem a estrutura (especificamente, a superfície) dos componentes impressos e comparar os resultados com materiais semelhantes analisados na literatura. Após o revestimento das amostras avaliadas, novas medidas de FTIR-ATR foram realizadas para avaliar a estrutura química do revestimento de PANi e sua influência na estrutura química do material de base.

Os dados foram obtidos utilizando o espectrômetro *TENSOR 27*<sup>®</sup> (Bruker<sup>®</sup>), equipado com cristal de seleneto de zinco (ZnSe) para análise no modo ATR, disponibilizado pelo LABMAT – UFSC. Os espectros foram obtidos por acúmulo de 64 varreduras de números de onda de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Duas réplicas de cada amostra foram analisadas, a partir das quais um espectro para análise.

### 3.3.3. Análises morfológicas

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia das peças com e sem revestimento. Dessa forma, foram obtidas imagens da estrutura das peças impressas e como essa estrutura é alterada pelo revestimento com PANi. Assim, foi possível observar como ocorre a deposição e distribuição de PANi na superfície das amostras densas. De maneira análoga, micrografias obtidas a partir de MEV foram utilizadas para avaliar a infiltração de PANi em estruturas porosas com diferentes densidades e estratégias de preenchimento. Em ambos os casos, essas observações foram correlacionadas com os demais resultados obtidos a partir de outras técnicas de caracterização.

Para realizar as medidas de MEV, foi utilizado o microscópio eletrônico *VEGA3*<sup>®</sup> (TESCAN<sup>®</sup>), do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) – UFSC. Todas as amostras foram revestidas com ouro em um ciclo de 40 segundos em plasma de argônio, com 40V. e analisadas utilizando uma tensão aplicada de 10 kV.

### 3.3.4. Caracterização da superfície

A topografia da superfície e a molhabilidade dos produtos impressos em 3D são fatores significativos que afetam sua capacidade de serem finalizados com diferentes tipos de revestimentos (ŽIGON; KARIŽ; PAVLIČ, 2020). Para avaliar esses aspectos fundamentais à adesão de PAni ao substrato, foram utilizadas três técnicas: perfilometria de contato, interferometria e goniometria.

#### 3.3.4.1. Análise topográfica

A topologia da superfície foi caracterizada por perfilometria de contato e interferometria. O perfilômetro óptico *NewView 7300*<sup>®</sup> (Zygo<sup>®</sup>), baseado em interferometria de luz branca, foi utilizado para aferir o parâmetro de superfície de amostras quando possível. Em casos nos quais o índice de refração das amostras resultou em interação insuficiente com o laser do equipamento, foi utilizada a perfilometria de contato. Nesses casos, foi utilizado o perfilômetro de contato *Form Talysurf i-Series I*<sup>®</sup> (Taylor Hobson<sup>®</sup>), equipado com uma ponta cônica de 90° com ponta esférica de diamante. Ambos os equipamentos foram disponibilizados pelo LABMAT – UFSC. Foram realizadas dez ou uma medida por amostra na caracterização por perfilometria e interferometria, respectivamente.

As técnicas de análise topográfica utilizadas são baseadas na produção de mapas topográficos das superfícies avaliadas. A partir do tratamento de dados da superfície, tanto a forma e ondulação podem ser removidos, revelando a rugosidade da superfície. O *software MountainsMap*<sup>®</sup> (DigitalSurf<sup>®</sup>) foi utilizado para o tratamento de dados.

Há uma gama vasta de parâmetros topográficos para descrever uma superfície. Quando esses parâmetros são obtidos a partir de medidas bidimensionais, como é o caso da perfilometria de contato, suas nomenclaturas começam com a letra R. Em contrapartida, caso esses parâmetros sejam resultados de investigações tridimensionais, eles são designados pela letra S (DELEANU; GEORGESCU; SUCIU, 2012). Nesse trabalho foram avaliados os seguintes conjuntos de parâmetros:

- a) Rugosidade média aritmética (Ra/Sa): Pode ser definida como o desvio absoluto médio das irregularidades em relação à linha média ao longo de uma amostragem (GADELMAWLA *et al.*, 2002). Esse parâmetro é amplamente utilizado por ser fácil de definir e compreender. Todavia, esse parâmetro não distingue entre picos e vales além de não ser sensível a pequenas alterações no perfil (HOBSON, 2011).
- b) Raiz média quadrada da rugosidade (Rq/Sq): Assim como a rugosidade média aritmética, esse parâmetro também descreve o desvio das irregularidades em relação à uma linha média de referência. Todavia, ao considerar a raiz dos quadrados dos desvios, esse parâmetro apresenta maior sensibilidade a pequenas variações do perfil (GADELMAWLA *et al.*, 2002). Por esse motivo, embora seja menos intuitivo, esse parâmetro tem mais valor estatístico do que Ra/Sa (GADELMAWLA *et al.*, 2002; HOBSON, 2011).

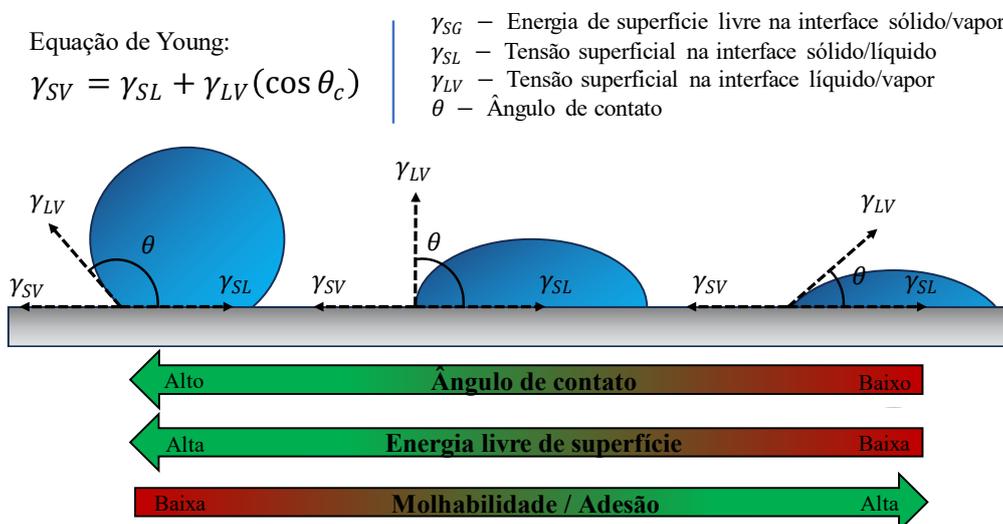
- c) Assimetria da distribuição de desvios de rugosidade ( $R_{sk}/S_{sk}$ ): Indica a simetria de um perfil em relação a linha média (GADELMAWLA *et al.*, 2002). Nesse sentido, caso  $R_{sk}/S_{sk}$  seja positivo, então o maior volume de material está abaixo da linha média. Em contrapartida, caso  $R_{sk}/S_{sk}$  seja negativo, então o maior volume de material está acima da linha média.

### 3.3.4.2. Caracterização da energia de superfície

De acordo Lewarchik (2022), a relação entre o molhamento da superfície e adesão deve ser o primeiro fator a ser considerado para otimizar a adesão de um revestimento a um substrato. Nesse sentido, é desejado que o líquido seja capaz de molhar a superfície do substrato, promovendo a formação de ligações mecânicas e químicas entre o revestimento e o substrato.

A molhabilidade de uma superfície por um líquido pode ser medida a partir do ângulo de contato. Assumindo uma gota do líquido na superfície sólida, o ângulo de contato pode ser definido a partir do equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida, sólida e gasosa, utilizando a equação de Young, conforme ilustra a Figura 16. Nesse contexto, o ângulo de contato varia entre 0 e 180°, tal que, quanto menor for esse ângulo, maior a molhabilidade.

Figura 16 – Definição do ângulo de contato a partir da equação de Young e propriedades relacionadas a essa grandeza.



Fonte: Adaptado de FEDOROV (2017).

A energia superficial foi calculada a partir dos ângulos de contato conforme o modelo de Fowkes (FOWKES, 1964; GINDL *et al.*, 2001; KOZBIAL *et al.*, 2014; PACKHAM, 2003). O modelo de Fowkes dissocia a energia de superfície ( $\gamma_{SL}$ ) em suas componentes polar ( $\gamma_s^p$  e  $\gamma_L^p$ ) e dispersiva ( $\gamma_s^d$  e  $\gamma_L^d$ ), conforme a equação (Eq.1):

$$\frac{\gamma_L(\cos \theta + 1)}{2} = (\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}(\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}(\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.(1)}$$

Primeiro, um líquido polar aprótico, cujo valor de  $\gamma_L$  é conhecido, é gotejado na superfície analisada. Então, o ângulo de contato ( $\theta$ ) formado entre a gota e a superfície é registrado. Como  $\gamma_L^p = 0$  para o líquido polar aprótico, podemos calcular o valor de  $\gamma_s^d$ , substituindo valores na Eq. (1).

Em seguida, um líquido polar prótico, cujo valor de  $\gamma_L$  também é conhecido, é gotejado na superfície e novo valor de  $\theta$  é calculado. Utilizando o valor de  $\gamma_s^d$  calculado anteriormente, os novos valores podem ser substituídos novamente na Eq. (1). A teoria de Fowkes então assume que a energia superficial do sólido ( $\gamma_s$ ) é dada por (Eq.2):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad \text{Eq. (2)}$$

Os ensaios de goniometria foram realizados em um analisador de formato de gota *DSA25E*<sup>®</sup> (Krüss<sup>®</sup>), disponibilizado pelo LABMAT – UFSC. Água destilada e diiodometano 99% P.A., fornecido pela NEON<sup>®</sup>, foram utilizadas como os líquidos de teste. Para cada amostra, 15 medidas com cada líquido de teste foram realizadas.

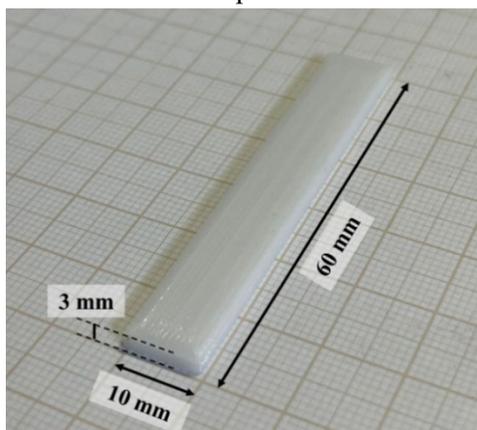
### 3.3.5. Propriedades dinâmico mecânicas

Conforme discutido na sessão 2.2, a PAni apresenta natureza frágil e rígida, assim como certa estabilidade térmica. Para avaliar como a incorporação desse material afeta as propriedades dinâmico-mecânicas das peças impressas, foi utilizada a técnica de análise termodinâmica-mecânica (DMA).

A partir dessa técnica, foram avaliadas a variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e do fator de perda (tangente de delta,  $\tan\delta$ ) com a temperatura e frequência. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) também foi avaliada por DMA. Essa medida pode ser feita de três formas distintas: (i) a partir da temperatura de início da queda de  $E'$ ; (ii) da temperatura do início ou pico da  $E''$  ou (iii) da temperatura de pico da  $\tan\delta$ . A última será utilizada uma vez  $\tan \delta$  considera tanto o módulo de perda quanto o módulo de armazenamento.

Os ensaios de DMA foram realizados em modo *dual cantilever* em um equipamento *DMA 242 E Artemis*<sup>®</sup> (Netzch<sup>®</sup>), disponibilizado no LABMAT – UFSC. Foram utilizadas amostras impressas e densas de 60 x 10 x 3 mm, conforme a Figura 17. Ademais, todas as medidas foram realizadas em uma faixa de temperatura de 25 °C a 115 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, a uma frequência de 1 Hz. A amplitude de oscilação foi configurada para 20  $\mu$ m. Foram realizadas duas medidas para cada tipo de amostra, a partir das quais uma foi selecionada para discussão de resultados.

Figura 17 – Amostra utilizada para ensaio dinâmico-mecânico.

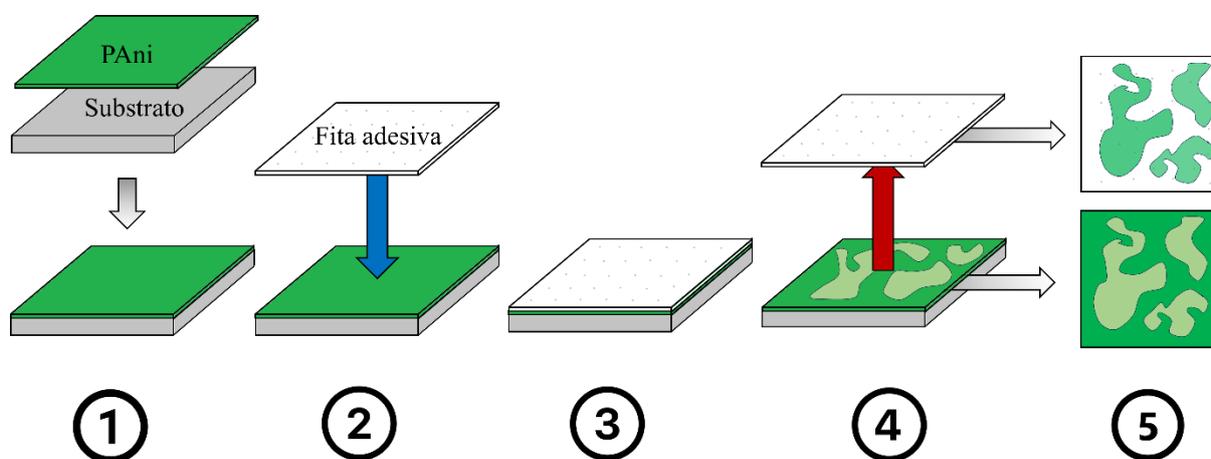


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3.6. Testes de arrancamento

Testes de arrancamento foram realizados em amostras impressas e densas (apresentadas em maior detalhe adiante na Figura 22) para avaliar a adesão do revestimento de PANi ao substrato. Esse teste simples consiste na aplicação e remoção de uma fita adesiva reforçada branca (Adelbras®) em uma superfície revestida da amostra, levando à remoção de PANi da superfície revestida. Nesse contexto, a adesão pode ser avaliada indiretamente a partir da massa de material removida e mudança do aspecto visual da superfície. Uma representação esquemática desse ensaio pode ser observada na Figura 18. Vale destacar que a aplicação e remoção da fita adesiva foram realizadas manualmente pelo mesmo operador.

Figura 18 – Representação esquemática de um ensaio de arrancamento. 1) Uma amostra densa de substrato é revestida com PANi via polimerização *in situ* de Ani; 2) Uma fita adesiva é colada sobre a superfície revestida da amostra; 3) A superfície de análise deve ser completamente revestida com a fita adesiva; 4) A fita é removida, fazendo com que parte da PANi seja removida da superfície de análise; 5) a superfície da amostra e da superfície da fita apresentam certa quantidade de PANi após o arrancamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As variações de massa e cor foram avaliadas por meio das técnicas de gravimetria e colorimetria. Tendo em vista que os testes de adesão são manuais, a replicabilidade do processo é limitada. Sendo assim, três amostras de cada condição foram avaliadas para fornecer resultados representativos.

#### 3.3.6.1. *Variação de massa*

A gravimetria foi realizada pelo uso da balança digital *XS205DU* (Mettler Toledo®) com resolução de 0,1 mg, disponibilizado pelo LABMAT – UFSC. As massas das amostras foram aferidas em três estados: (i) sem revestimento, (ii) após o processo de revestimento via polimerização *in situ* e (iii) após o teste de arrancamento.

A partir da variação entre a massa pós-revestimento e a massa sem revestimento é possível determinar a quantidade de PANi que foi incorporada a amostra durante o processo de polimerização *in situ*. De maneira análoga, a partir da variação entre a massa pós-revestimento e a massa pós teste de arrancamento, é possível determinar a massa de PANi que foi removida, fornecendo informações sobre a adesão da PANi ao substrato.

#### 3.3.6.2. *Variação de cor*

Em seu estado condutor (sal de esmeraldina), a PANi apresenta uma cor verde característica. Assim, à medida que PANi é removida durante o teste de arrancamento a cor da superfície muda, revelando, portanto, a cor do substrato. Com base nisso, a variação de cor da superfície antes e depois do teste de arrancamento pode ser correlacionada à adesão de PANi ao substrato.

Para avaliar essa variação de cor quantitativamente, as amostras foram fotografadas com a câmera do aparelho celular *iPhone 13 mini* (Apple®) (12 MP resolução), antes e depois dos testes de arrancamento. A câmera foi posicionada 40 cm acima das amostras para manter o número de pixels referentes a cada amostra constante. O software *ImageJ*® (código aberto) foi então usado para determinar as estatísticas resumidas de cada canal que compõe o sistema de cores *Red Blue Green* (RGB) para cada imagem.

### 3.3.7. **Propriedades elétricas**

A condutividade elétrica da PANi é uma de suas propriedades mais distintas desta material. Nesse sentido, a condutividade elétrica das peças revestidas foi utilizada como um indicador da eficácia do revestimento em incorporar propriedades relacionadas a polímero condutor. O método padrão quatro pontas, ilustrado na Figura 19, foi utilizado, de acordo com a norma ASTM D4496:2013 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013), para identificar condutividades elétricas superiores a  $10^{-7}$  S/cm.

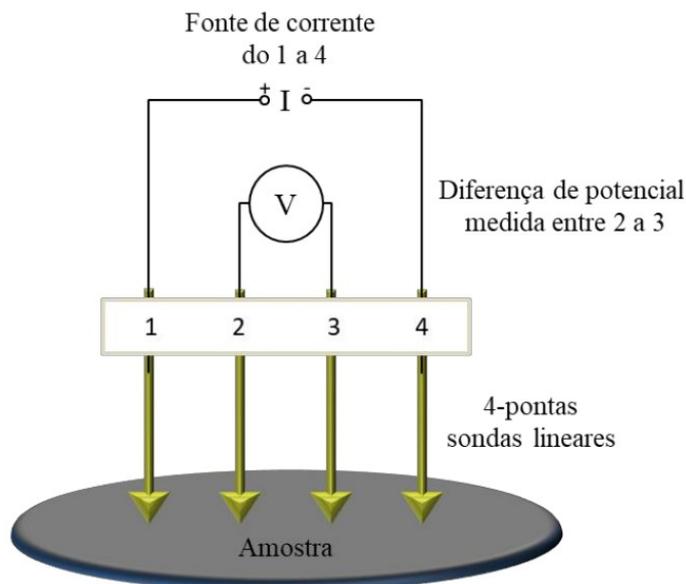
Na análise de amostras densas, foram analisados ambos lados de três réplicas de cada tipo de amostra, totalizando 6 medidas de condutividade elétrica por amostra. Já na análise de amostras porosas, foram realizadas medidas em ambos lados de duas réplicas por amostra, totalizando 4 medidas amostra. Todas as medidas foram realizada nas instalações do Grupo de Pesquisa em Polímeros e Manufatura Aditiva (GPMA) – UFSC.

A medição da condutividade elétrica foi realizada com o auxílio de uma fonte modelo 6220 (Keithley®). Conforme ilustrado na Figura 19, essa fonte é conectada às pontas externas (1 e 4), sendo essas responsáveis pela aplicação uma corrente. Por outro lado, as pontas internas (2 e 3) são conectadas a um eletrometro modelo 6517A (Keithley®), dedicado à monitorar a diferença de potencial entre essas pontas. A condutividade é então calculada a partir dos pares ordenados de corrente e diferença de potencial usando a equação (Eq.3):

$$\sigma = \frac{i}{U} \cdot \frac{1}{w} \cdot \frac{\ln 2}{\pi} \quad (\text{Eq.3})$$

Onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica (S/cm),  $i$  é a corrente elétrica (A),  $w$  é a espessura da amostra (cm) e  $U$  é a diferença de potencial (V).

Figura 19 – Esquemático do sistema de eletrodos utilizado no método padrão quatro pontas.



Fonte: SCHMITZ (2018).

### 3.3.8. Propriedades sensoriais

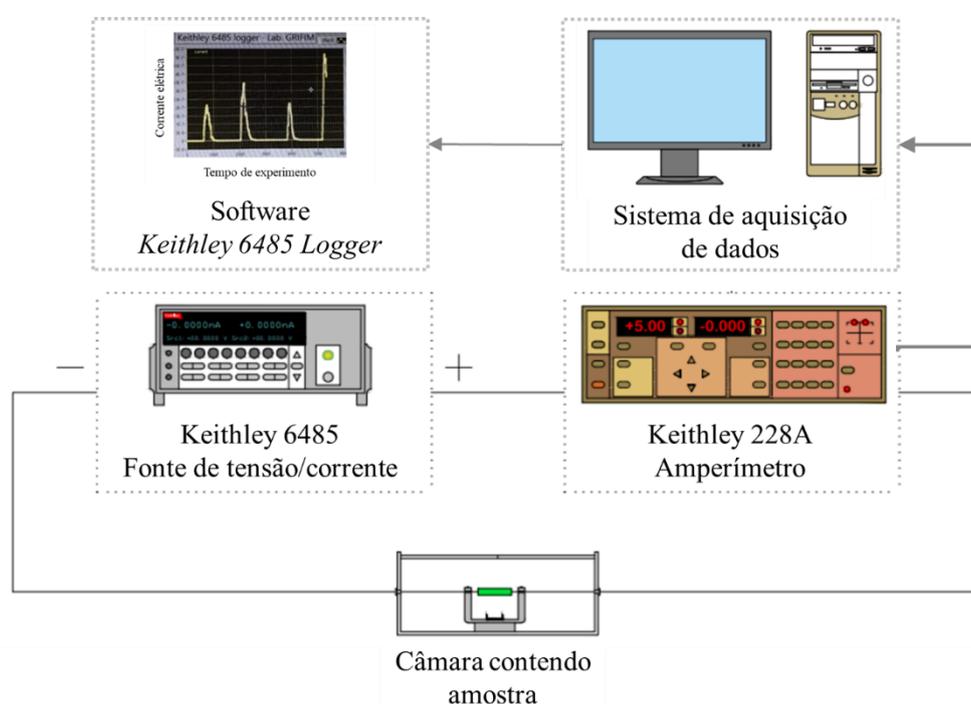
#### 3.3.8.1. Sensibilidade química à vapor de amônia

O sistema utilizado para medir a sensibilidade à estímulos de origem química de peças revestidas é ilustrado na Figura 20. Esse sistema é em composto por uma fonte de tensão/corrente e um

amperímetro, conectados à amostra analisada e um sistema de aquisição de dados. A amostra se encontra em uma câmara na qual a amônia é liberada ao longo do experimento.

No presente estudo foi utilizada fonte de tensão/corrente modelo 228A (Keithley®), com escala de trabalho de  $\pm 10,00$  V e resolução de 10 mV. Já a detecção de corrente elétrica foi realizada pelo amperímetro modelo 6485 (Keithley®), configurado em modo de auto escala. Esse equipamento permite medir correntes elétricas até 20 mA com resolução de 0,01 pA (e ruído típico de 0,02 pA). A aquisição dos valores de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio, foi realizada via PC, conectado por USB ao amperímetro, usando o software, baseado em LabView®, *6485 Logger*, o qual foi desenvolvido pelo professor Dr. Lucio Sartori Farenzena, do departamento de Física da UFSC.

Figura 20 – Representação esquemática do sistema de medição sensorial utilizado para avaliar a sensibilidade química.



Fonte: GUARICELA (2023); JAIME (2020).

A partir da aplicação da tensão é observado certo ruído no sinal de corrente elétrica por alguns segundos, até que haja estabilização desse. A partir desse momento começa a aquisição de dados de corrente elétrica em função do tempo. Após 300 segundos, 1 mL de hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) é gotejado no interior da câmara contendo a amostra. Alterações de corrente elétrica são então monitoradas durante os 300 segundos seguintes. Após esse período, o  $\text{NH}_4\text{OH}$  é retirado e o ensaio é encerrado.

Os valores de corrente adquiridos foram utilizados para calcular a resistência elétrica, em ohms ( $\Omega$ ). Por fim, a sensibilidade ( $S$ ) das amostras foi avaliada conforme o método descrito por Devikala et al. (2019), calculada através da equação (Eq.4):

$$S = \frac{R_M}{R_0} \quad (\text{Eq.4})$$

Onde  $R_0$  é o valor da resistência inicial da amostra, sem contato com o  $\text{NH}_4\text{OH}$ , e  $R_M$  é o valor da resistência máxima alcançada pela amostra quando interatua com o gás.

Para esse estudo, foram produzidas e analisadas três amostras de dimensões 30 x 10 x 8 mm, produzidas a partir dos melhores níveis identificados no modelo de verificação obtido na terceira etapa experimental. Dentre as três amostras, foram analisadas uma amostra sem revestimento e duas com revestimento de PANi.

### 3.3.8.2. Eficiência de blindagem eletromagnética

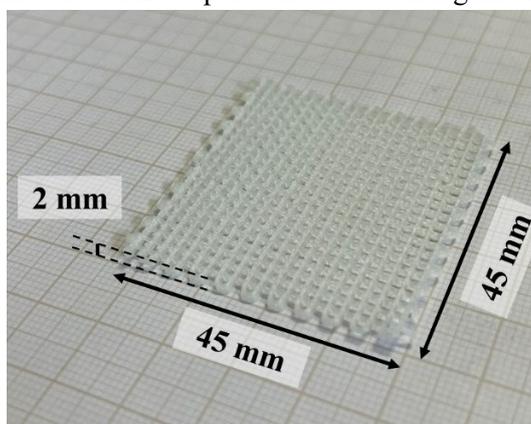
A análise da eficiência de blindagem à interferência eletromagnética (EMI SE) foi realizada na frequência de banda das micro-ondas (8 a 12 GHz), utilizando o analisador de rede vetorial *ENA E5080B*<sup>®</sup> (Keysight<sup>®</sup>), acoplado a um guia de ondas retangular. Esse equipamento se encontra no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

O cálculo da EMI SE foi realizado a partir dos parâmetros  $S$  (*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 (Eq.5):

$$EMI SE = 10 \log \frac{1}{|S_{12}|^2} = 10 \log \frac{1}{|S_{21}|^2} \quad (\text{Eq.5})$$

Tal qual realizado na análise de sensibilidade a vapor de amônia, três amostras com dimensões de 45 x 45 x 2 mm (Figura 21), foram confeccionadas a partir dos melhores parâmetros identificados pelo modelo de verificação. Para estabelecer o efeito do revestimento sobre a EMI SE, as respostas de uma amostra sem revestimento e duas amostras com revestimento foram caracterizadas e comparadas.

Figura 21 – Amostra utilizada para ensaio de blindagem eletromagnética.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.4. ESTUDO PRÁTICO 1: SELEÇÃO DOS MATERIAIS E MÉTODOS DE REVESTIMENTOS

Na segunda etapa, o foco de estudo foi voltado à seleção do método de revestimento e material de base que resultam na incorporação mais eficiente de propriedades relacionadas à PANi. Essa etapa foi dividida em dois processos, os quais foram realizados paralelamente: (i) a caracterização dos materiais de base e (ii) um estudo da influência do material de base e método de revestimento sobre as propriedades do revestimento.

A caracterização de materiais visa identificar as propriedades de peças impressas densas com e sem revestimento. Para isso, foram utilizadas as técnicas de: (i) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), no modo de reflexão total atenuada (ATR); (ii) análise termogravimétrica (TGA); (iii) microscopia eletrônica de varredura (MEV); (iv) interferometria; (v) perfilometria de contato; e (vi) goniometria. Essas análises foram conduzidas conforme descrito na seção 3.3.. A partir dessas técnicas foram caracterizadas as propriedades químicas, térmicas, morfológicas, bem como a topografia e energia superficial de amostras com e sem revestimento.

Nesse contexto, amostras dos materiais de base foram analisados isoladamente. Após estabelecer as linhas de base, as mesmas técnicas de caracterização foram realizadas em amostras revestidas. Dessa forma, ao comparar as propriedades de peças com e sem revestimento, ficam evidentes as propriedades do revestimento de PANi. Além disso, é possível observar se, e como, esse revestimento influencia as propriedades dos materiais de base.

O segundo processo diz respeito à aplicação de uma metodologia para definir o material de base e método de revestimento que resultem em um revestimento com melhores propriedades. Para isso, foram realizados simples testes de arrancamento, conforme descrito na seção 3.3.6.

Aplicando as técnicas de gravimetria e colorimetria – conforme descrito nas seções 3.3.6.1. e 3.3.6.2., respectivamente – a massa de material removido e variação de cor foram usados como indicadores da adesão de PANi ao substrato. Além disso, a condutividade elétrica antes e depois do revestimento foram medidas pelo método de 4-pontas, conforme apresentado na seção 3.3.7.. Esses resultados foram utilizados como indicadores de eficiência na incorporação de propriedades relacionadas à PANi. Por fim, análise de variâncias (ANOVA) foi utilizada para avaliar esses indicadores. Em conjunto aos resultados identificados na caracterização de materiais, os resultados dessa análise estatística foram utilizados para fundamentar a escolha de um método de revestimento e material de base para realização das etapas seguintes.

#### **3.4.1. Avaliação dos métodos de revestimento**

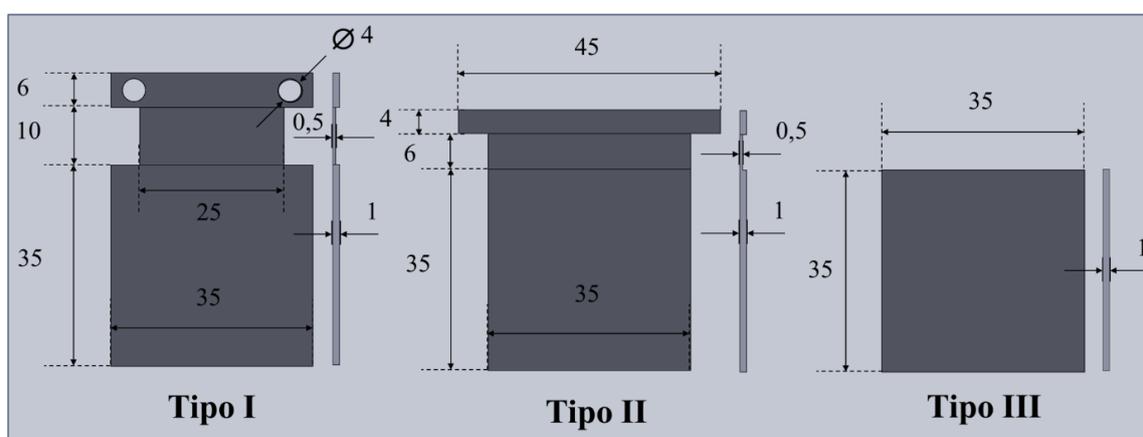
Ao longo da segunda etapa, cinco métodos de revestimento foram aplicados e avaliados. Esses métodos foram propostos a partir de pré-testes. Sendo assim, com base nas observações dos resultados de um método testado, hipóteses foram propostas para a elaboração de um próximo método. Cinco

métodos foram avaliados paralelamente para determinar apenas um deles para as demais etapas desta pesquisa.

Na segunda etapa experimental foram utilizadas amostras com dimensões de 35 x 35 x 1 mm. Em alguns casos, essa geometria foi adaptada para o uso de suportes, conforme ilustra a Figura 22. Com o objetivo de destacar o efeito do método de revestimento e material de base sobre o revestimento, os mesmos parâmetros de impressão foram utilizados na produção de todas as amostras.

O Quadro 4 apresenta o código de identificação, descrição dos métodos, os dispositivos de auxílio utilizados (quando aplicável) e geometria das amostras utilizadas em cada teste. As configurações de cada método são apresentados na Figura 23. Por sua vez, os dispositivos de auxílio utilizados nesse estudo são apresentados na Figura 24.

Figura 22 – Tipos de amostra utilizadas na avaliação dos métodos de revestimento.



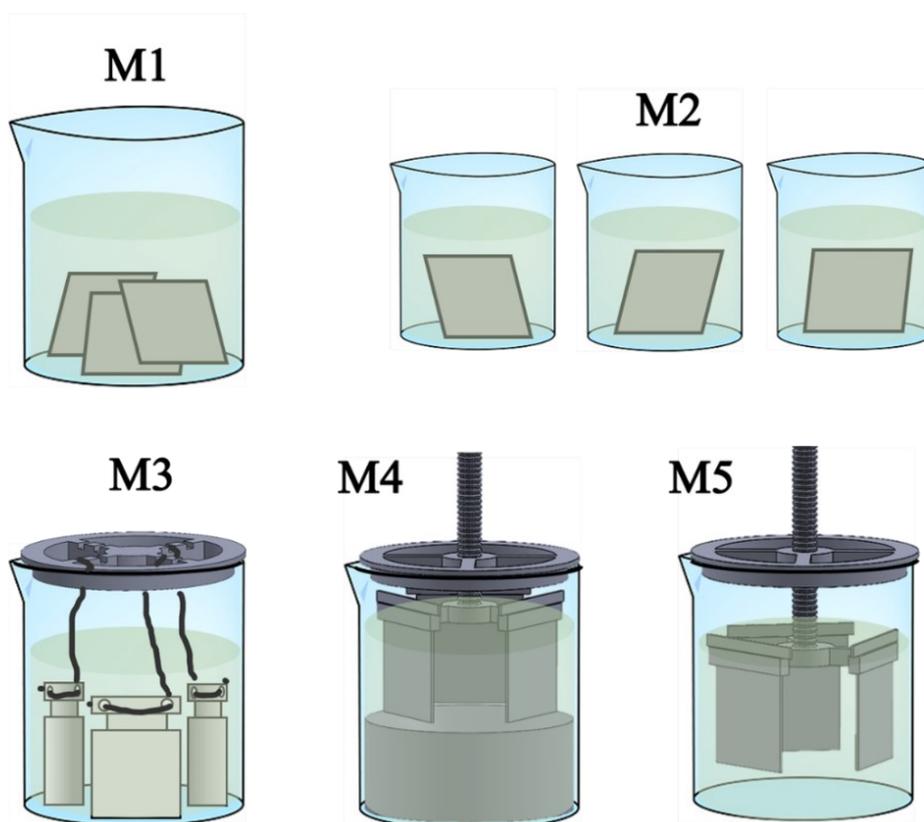
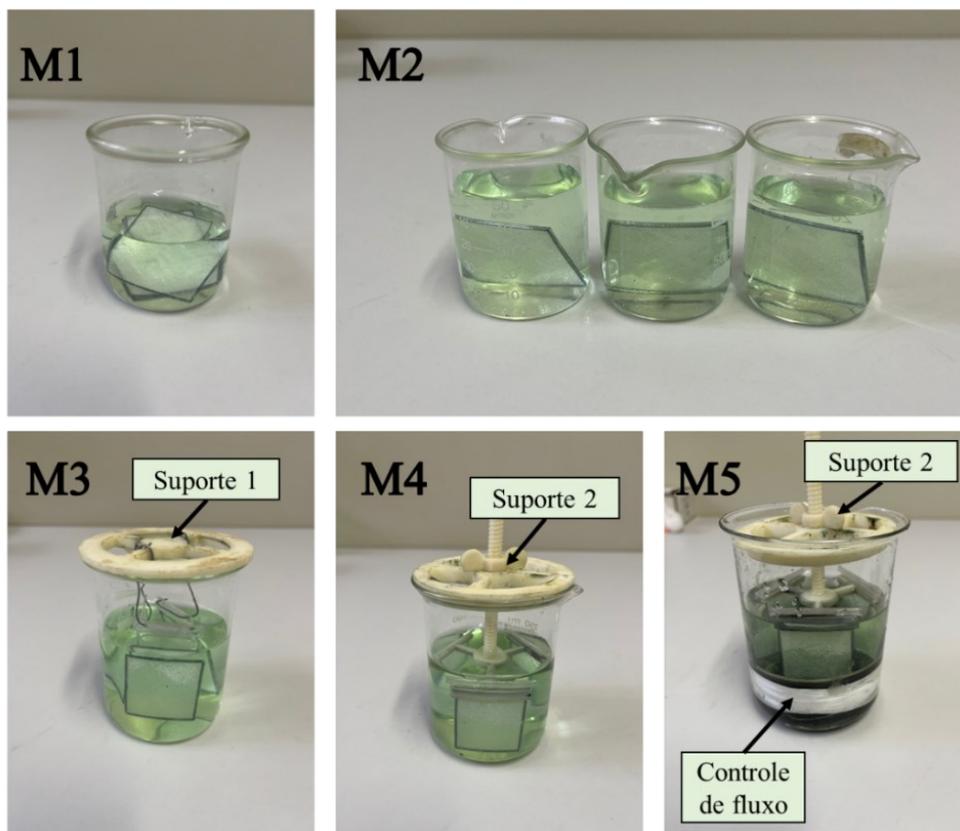
Fonte: Elaborado pelo autor.

Quadro 4 – Descrição e informações referentes aos métodos de revestimento avaliados.

Código de identificação	Descrição	Dispositivos de auxílio	Programa de agitação	Geometria das amostras
M1	Revestimento por imersão realizado em <i>becker</i> de 250 mL contendo todas as amostras.	Não foram utilizados.	Agitação ligada por 24 horas.	Tipo III
M2	Revestimento por imersão realizado em recipientes separados, cada um contendo uma amostra.	Não foram utilizados.	Agitação ligada por 24 horas.	Tipo III
M3	Revestimento por imersão realizado em <i>becker</i> de 250 mL contendo todas as amostras.	Suporte 1	Agitação ligada por 24 horas.	Tipo I
M4	Revestimento por imersão realizado em <i>becker</i> de 250 mL contendo todas as amostras.	Suporte 2 e dispositivo para controle de fluxo	Agitação ligada por 24 horas.	Tipo II
M5	Revestimento por imersão realizado em <i>becker</i> de 250 mL contendo todas as amostras.	Suporte 2	Agitação ligada por 2 horas e desligada por 22 horas.	Tipo II

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23 – *Setups* utilizados em cada método de revestimento avaliado.



Fonte: Elaborado pelo autor.



### 3.5. ESTUDO PRÁTICO 2: ESTUDO PARAMÉTRICO E DE EFICIÊNCIA DO REVESTIMENTO

Na terceira etapa, foi realizado um estudo paramétrico para avaliar como os parâmetros de impressão influenciam no revestimento e propriedades de estruturas porosas. Primeiramente, foram selecionados os parâmetros e níveis de interesse. Cinco parâmetros de impressão disponíveis no *PrusaSlicer* foram selecionados com base em seu potencial de afetar a infiltração de PANi durante o processo de revestimento. Dentre esses, aqueles comumente utilizados incluem: a densidade de preenchimento (DP), estratégia de preenchimento (EP) e espessura de camada (EC) (abordados previamente na seção 2.3.3).

Além desses, foram analisados dois parâmetros avançados disponibilizados pelo *PrusaSlicer*: preenchimento sólido a cada (PSC) e camadas sólidas topo/base (CS). O primeiro é uma ferramenta que permite a criação de uma camada sólida periodicamente entre um número arbitrário de camadas com a densidade de preenchimento estabelecida. Esse é um parâmetro de interesse por permitir a criação de células internas no volume da amostra, de maneira análoga a andares em um prédio. Dessa forma, há a possibilidade de “customizar” a infiltração de PANi e, conseqüentemente, as propriedades do componente. De maneira análoga, o número de camadas sólidas no topo e base da peça pode influenciar a permeabilidade da peça ao meio líquido. Portanto, assim como no caso do PSC, CS também poderia permitir o controle da infiltração e das propriedades do revestimento.

Para cada fator, foram avaliados três níveis, indicados na Tabela 3. A combinação entre os fatores e os respectivos níveis foi realizada com uma matriz ortogonal L27, apresentada na Tabela 4. Os demais parâmetros de impressão foram mantidos fixos, conforme indicado na Tabela 2.

Tabela 3 – Fatores e níveis dos parâmetros de impressão analisados.

<b>Fator</b>	<b>Nível 1</b>	<b>Nível 2</b>	<b>Nível 3</b>
DP (%)	20	50	80
EP	Retilíneo	Hexagonal	Giroide
EC (mm)	0,1	0,2	0,3
PSC	0	3	5
CS	0	1	3

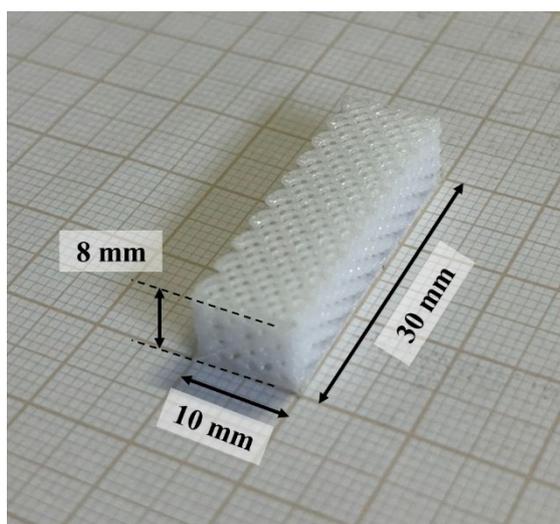
Tabela 4 – Arranjo ortogonal de Taguchi L27 utilizado no estudo paramétrico sobre os parâmetros de impressão.

<b>Condição</b>	<b>DP (%)</b>	<b>EP</b>	<b>EC (mm)</b>	<b>PSC</b>	<b>CS</b>
C1	20	Retilíneo	0,1	0	0
C2	20	Retilíneo	0,1	3	0
C3	20	Retilíneo	0,1	5	0
C4	50	Giroide	0,2	0	0
C5	50	Giroide	0,2	3	0
C6	50	Giroide	0,2	5	0
C7	80	Hexagonal	0,3	0	0

C8	80	Hexagonal	0,3	3	0
C9	80	Hexagonal	0,3	5	0
C10	80	Retilíneo	0,2	0	1
C11	80	Retilíneo	0,2	3	1
C12	80	Retilíneo	0,2	5	1
C13	20	Giroide	0,3	0	1
C14	20	Giroide	0,3	3	1
C15	20	Giroide	0,3	5	1
C16	50	Hexagonal	0,1	0	1
C17	50	Hexagonal	0,1	3	1
C18	50	Hexagonal	0,1	5	1
C19	50	Retilíneo	0,3	0	3
C20	50	Retilíneo	0,3	3	3
C21	50	Retilíneo	0,3	5	3
C22	80	Giroide	0,1	0	3
C23	80	Giroide	0,1	3	3
C24	80	Giroide	0,1	5	3
C25	20	Hexagonal	0,2	0	3
C26	20	Hexagonal	0,2	3	3
C27	20	Hexagonal	0,2	5	3

Para cada uma das condições, duas amostras foram fabricadas simultaneamente. As amostras utilizadas nesta etapa possuíam dimensões de 30 x 10 x 8 mm, conforme a Figura 25. O software *PrusaSlicer* foi então utilizado para configurar os parâmetros de impressão de acordo com cada condição e gerar seus respectivos arquivos de *G-code*.

Figura 25 – Exemplo de amostra utilizada no estudo paramétrico sobre influência dos parâmetros de impressão sobre o processo de revestimento de estruturas porosas.



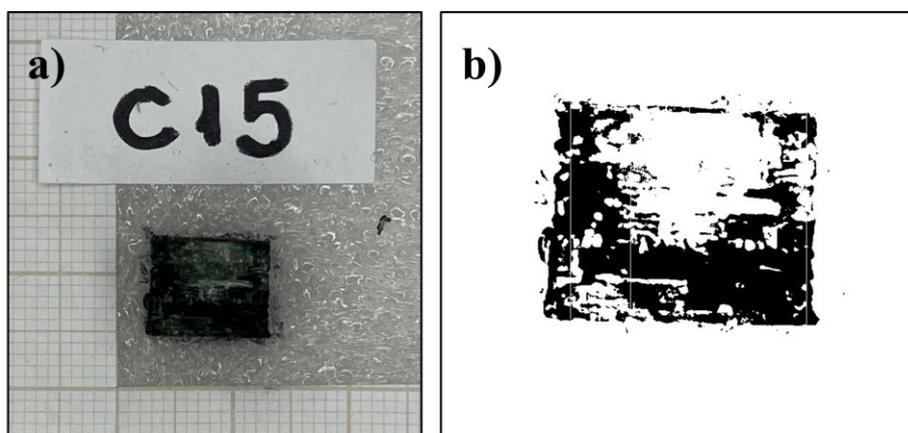
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das amostras produzidas e revestidas, foram realizadas medições de gravimetria e condutividade elétrica. De maneira análoga ao procedimento adotado para amostras densas, a massa de PANi incorporada (MI) nas estruturas porosas foi calculada a partir da diferença entre as massas de amostras antes e depois do revestimento, conforme apresentado na seção 3.3.6.1.

De maneira análoga, a condutividade elétrica (CE) foi aferida utilizando o método de 4-pontas, conforme apresentado nas seções e 3.3.7.. Todavia, ao contrário do procedimento utilizado em amostras densas, a infiltração das amostras também foi considerada no cálculo da condutividade elétrica. Para isso, as amostras revestidas foram fraturadas em nitrogênio líquido após a aquisição das coordenadas de corrente elétrica e diferença de potencial pelo método de 4-pontas. Em seguida, a seções de fratura dessas amostras foram fotografadas com a câmera do aparelho celular *iPhone 13 mini* (Apple®) (12 MP resolução), conforme apresentado na Figura 26a.

O software *ImageJ*® (código aberto) foi então utilizado para identificar a profundidade de penetração por um processo conhecido como *thresholding*, comumente utilizada no tratamento de imagens para detecção de bordas. Nesse processo, um valor de intensidade na escala de cinza na escala RGB é definido como um valor de referência. Nesse estudo, esse valor foi de 25 para todas as amostras. A partir desse valor, *pixels* na imagem que têm intensidades maiores que esse limite são convertidos para um valor mínimo (representado pela cor preto), enquanto os *pixels* com intensidades menores são convertidos para um valor máximo (nesse caso, branco). Isso resulta em uma imagem binária onde os objetos de interesse são destacados em preto, enquanto o fundo é branco. A partir desse procedimento, foram geradas imagens como aquela da Figura 26b. Em seguida, 5 medidas de profundidade de penetração foram medidas nessas imagens. Por fim, a média dessas medidas foi utilizada como a espessura da amostra ( $w$ ) na Equação 3 (seção 3.3.7.).

Figura 26 – a) Fotografia da secção transversal de amostras porosas fraturadas em nitrogênio após medidas de condutividade pelo método 4-pontas; b) Imagem da secção transversal após aplicação de processo de *thresholding*.



Fonte: Elaborado pelo autor

Esses resultados foram analisados estatisticamente por meio de análise de variância (ANOVA) para avaliar se os fatores tiveram influência significativa sobre as respostas em questão. Em seguida, foram utilizados testes post-hoc de Tukey para avaliar os níveis de fatores significativos que levaram a maior melhoria no desempenho das respostas.

Por fim, foi desenvolvido um modelo de verificação (VM) para selecionar os melhores níveis de cada fator. Considerando ambas as respostas, os melhores níveis de cada parâmetro com o maior número de recorrências foram escolhidos como aquele que melhor otimizar o processo de revestimento. Se um fator fosse considerado não significativo, o nível que tivesse maior impacto na resposta foi selecionado como o melhor. A partir desses resultados foi elaborado um modelo de verificação, isto é, uma tabela contendo os fatores analisados, os melhores níveis identificados para cada resposta e, por fim, o melhor nível para cada fator, considerando o número de recorrências, conforme ilustrado na Tabela 5. Esse modelo de verificação foi utilizado para produzir as amostras utilizadas na próxima etapa.

Tabela 5 – Modelo de verificação proposto para identificação dos melhores níveis para cada parâmetro de impressão analisado.

Parâmetro (fator)	Resposta		Modelo de verificação
	Incorporação mássica de PANi	Condutividade elétrica	
Densidade de preenchimento (%)			
Estratégia de preenchimento			
Espessura de camada (mm)			
Preenchimento sólido a cada Camadas sólidas topo/base			

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.6. ESTUDO PRÁTICO 3: ESTUDO DE VIABILIDADE TECNOLÓGICA

Por fim, na quarta etapa, foi investigada a eficiência das estruturas porosas revestidas em aplicações relacionadas à PANi. Nesse sentido, estruturas porosas foram produzidas a partir do modelo de verificação desenvolvido na etapa anterior e então revestidas. Em seguida, as propriedades dinâmico-mecânicas dessas amostras foram caracterizadas, conforme apresentado na seção 3.3.5., para avaliar como o revestimento e parâmetros de impressão alteram as propriedades viscoelásticas de peças FFF.

As respostas dessas estruturas como sensores químicos e elementos de blindagem eletromagnética foram avaliadas, conforme apresentado na seção 3.3.8.1. Esses resultados foram utilizados como base para aferir a viabilidade e eficiência da polimerização *in situ* de PANi como técnica de pós-tratamento funcional para fabricação de componentes eletroativos com geometria complexa.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

A partir da caracterização de amostras densas – impressas com 100% de preenchimento – de PETG e PP, com e sem revestimento de PAni, foi possível identificar o efeito do processo de revestimento sobre as propriedades desses substratos. Especificamente, foram conduzidas análises referentes às propriedades químicas, energia de superfície, topografia, morfologia e fenômenos de degradação térmica. Os resultados dessas análises permitiram identificar as interações químicas entre a PAni e os substratos, como a energia superficial e topografia desses afeta a adesão e dispersão de PAni à superfície das estruturas impressas e, por fim, se e como o revestimento afeta a estabilidade térmica de peças impressas. Essas informações foram utilizadas para complementar o estudo sobre análise do método de revestimento para fundamentar a seleção do substrato utilizado nas etapas seguintes do estudo.

#### 4.1.1. Efeito do revestimento sobre propriedades químicas

A análise FTIR, Figura 27, foi utilizada para caracterizar os materiais em três estados: filamento, impresso e revestido com PAni.

As bandas características do PETG são apresentadas na Tabela 6. Como esperado, os espectros para as condições de filamento e impressa são semelhantes. As bandas na Zona I podem ser atribuídas a vibrações de estiramento C–H alifáticas assimétricas e simétricas. Os alcanos estirados C–H presentes nas moléculas de PETG absorvem a radiação infravermelha a esta frequência, conduzindo a uma redução característica da transmitância. As bandas na Zona II são atribuídas ao forte estiramento de C=O em grupos cetônicos, a ligeiras rotações aromáticas C=C e ao estiramento C(O)–O de grupos éster. A intensidade destas bandas indica uma elevada concentração de grupos cetônicos, que exigem forte influência sobre as propriedades químicas do material. A região da impressão digital, na Zona III, está relacionada com o estiramento C–O e a flexão de ligações éter. Perto do final da região da impressão digital, o alongamento C–H do anel de ciclohexeno, bem como as vibrações de flexão C–H fora do plano dos derivados de benzeno são visíveis na Zona IV (BEDI *et al.*, 2023; HOLCOMB *et al.*, 2022; MAHESH *et al.*, 2021; PASZKIEWICZ *et al.*, 2017).

Na estrutura molecular do PP predominam três grupos de carbono diferentes: CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. Os espectros do PP, Tabela 7, indicam alongamento assimétrico e simétrico dos grupos CH<sub>3</sub>, bem como alongamento assimétrico dos grupos CH<sub>2</sub> na Zona I. Na Zona II são identificadas bandas relacionadas com a flexão simétrica de CH<sub>3</sub>. Já na Zona III observam-se oscilações de CH<sub>3</sub> e oscilações de CH. Finalmente, na Zona IV são visíveis bandas de balanço e estiramento de CH<sub>3</sub>, C–C e C–H. A ausência de picos a 998 cm<sup>-1</sup>, correspondentes à fase cristalina do polipropileno, indica que o PP utilizado neste estudo é provavelmente amorfo (CABAN, 2022; FANG *et al.*, 2012).

Figura 27 – Espectros de FTIR de amostras de (a) PETG e (b) PP nos estados de filamento, impresso e revestido com PANi.

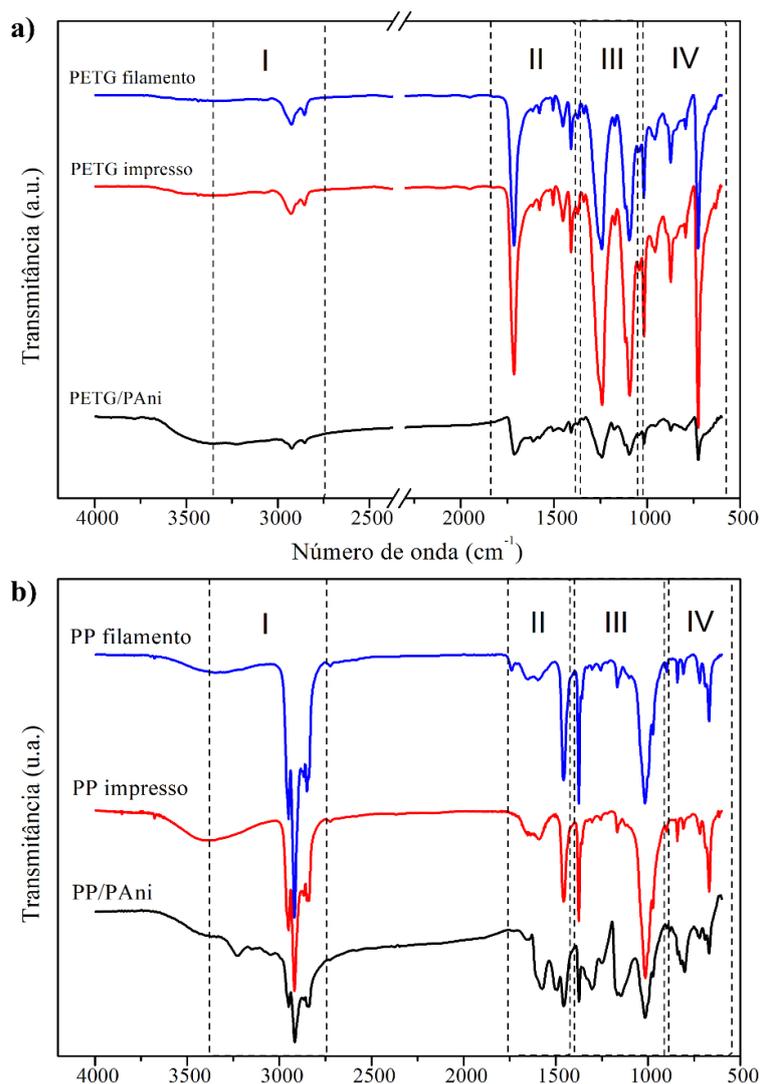


Tabela 6 – Síntese de bandas de análise FTIR de amostras à base de PETG por regiões do espectro.

Amostra	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			
	Zona I	Zona II	Zona III	Zona IV
PETG filamento	2924; 2852	1714; 1450; 1408	1240; 1095; 1016	956; 873; 725
PETG impresso	2926; 2854	1714; 1450; 1408	1240; 1093; 1016	953; 872; 725
PETG/PAni	3223; 2924; 2852	1712; 1612; 1576; 1504; 1448; 1408	1242; 1095; 1016	954; 871; 752

Tabela 7 – Síntese de bandas de análise FTIR de amostras à base de PP por regiões do espectro.

Amostra	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			
	Zona I	Zona II	Zona III	Zona IV
PP filamento	2949; 2918; 2849	1458; 1375	1167; 1014	974; 841; 808
PP impresso	2949; 2918; 2850	1458; 1375; 1166	1166; 1016	974; 840; 808
PP/PAni	3225; 2942; 2916; 2886; 2848	1574; 1492; 1458; 1375; 1303; 1249	1145; 1016	974; 800; 669

Comparando os espectros de amostras não revestidas e revestidas, as bandas relacionadas com o PANi são destacadas. As bandas atribuídas com a PANi podem ser identificadas nas Zonas I e II para ambos os materiais. A banda próxima ao valor de  $3380\text{ cm}^{-1}$  é atribuível ao modo de estiramento N–H. Já as bandas observadas em  $1575$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  são descritas como os estiramentos de C=C e C–C nos grupos benzenóide e quinonóide, respetivamente (DHIVYA; VANDARKUZHALI; RADHA, 2019; FURUKAWA *et al.*, 1988; KANG; NEOH; TAN, 1998; WEI *et al.*, 1992).

Outra banda informativa é a absorção de estiramento C–N em  $1380\text{ cm}^{-1}$ , que é observada na forma de base esmeraldina da PANi. Embora este pico não seja observado, acredita-se que após a protonação, as unidades quinonóides são convertidas em unidades benzenóides, o que elimina a banda de absorção a  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado indica que a protonação da PANi foi bem sucedida. Podem ser observadas outras indicações de protonação, especialmente no espectro da amostra de PETG/PANi. Especificamente, identifica-se nesse a presença de uma longa cauda de absorção acima de  $2000\text{ cm}^{-1}$  e de uma banda larga a cerca de  $1150\text{ cm}^{-1}$ . Estas características têm sido associadas a uma elevada condutividade elétrica e a um elevado grau de deslocalização de elétrons na PANi protonada (KANG; NEOH; TAN, 1998; WEI *et al.*, 1992).

#### 4.1.2. Análise da energia de superfície

A energia de superfície das amostras revestidas e não revestidas é apresentada na Tabela 8. Os componentes de energia de superfície polar e dispersiva foram calculados a partir dos ângulos de contacto de acordo com o modelo de Fowkes, apresentado na seção 3.4.4.2.

Tabela 8 – Medições do ângulo de contacto e componentes de energia de superfície para amostras de PETG e PP revestidas e não revestidas.

Amostra	Ângulo de contato (°)		Componentes de energia superficial ( $\text{mJ/m}^2$ )		
	Água	Diiodometano	$\gamma_{\text{dispersiva}}$	$\gamma_{\text{polar}}$	$\gamma_{\text{total}}$
PETG	$82,99 \pm 3,48$	$43,48 \pm 2,57$	$37,80 \pm 1,37$	$2,98 \pm 0,96$	$40,78 \pm 1,60$
PETG/PANi	$110,81 \pm 6,15$	$53,63 \pm 10,42$	$32,14 \pm 5,74$	$0,52 \pm 0,12$	$32,66 \pm 6,20$
PP	$88,19 \pm 3,92$	$64,56 \pm 6,13$	$25,97 \pm 3,50$	$3,89 \pm 1,48$	$29,86 \pm 3,04$
PP/PANi	$106,21 \pm 12,92$	$71,50 \pm 9,73$	$22,18 \pm 5,42$	$2,43 \pm 2,39$	$24,61 \pm 4,58$

As energias de superfície totais médias do PETG e do PP não revestidos foram de  $40,78$  e  $29,86\text{ mJ/m}^2$ , respetivamente. Os valores para o PETG estão de acordo com a literatura, uma vez que se situam no intervalo de  $25$  a  $45\text{ mJ/m}^2$  (BEX *et al.*, 2021; FEDOROV, 2017; PARETA *et al.*, 2010). O mesmo pode ser observado para os valores do PP, sendo comparáveis à faixa de  $30$  a  $40\text{ mJ/m}^2$  relatada na literatura (BREWIS; BRIGGS, 1981; SCHREIER; TRASSL; ALTSTÄDT, 2014; SHIMIZU; DEMARQUETTE, 2000). Teoricamente a molhabilidade e a adesão ideais são alcançadas pelo pareamento de um substrato com alta energia de superfície com um adesivo com baixa tensão superficial

(PACKHAM, 2003). Assim, a maior energia de superfície do PETG é mais favorável à adesão da PANi em comparação com o PP.

Após o revestimento com PANi, as energias de superfície das amostras de PETG e PP diminuíram, respectivamente, -24,8% e -21,3%. A energia de superfície da PANi é afetada por fatores como o método de preparo, agente dopante, temperatura do meio reacional e outros parâmetros (AL-GHAMDI; AL-SAIGH, 2002; GAO *et al.*, 2021; HUMPOLÍČEK *et al.*, 2015; REJMONTOVÁ *et al.*, 2016; WU; QUE; AL-SAIGH, 2007). A tendência de diminuição de energia de superfície após o revestimento com PANi também foi relatada por Guo *et al.* (2023) ao analisar a energia de superfície de pós de PANi dopados. Os autores descobriram que a adição de PANi pode reduzir a energia de superfície de um revestimento. Além disso, a energia de superfície da PANi dopada com HCl foi a mais baixa entre as amostras analisadas, com 17 mJ/m<sup>2</sup> (GUO *et al.*, 2023). Os ângulos de contato observados no gotejamento de água sobre as amostras revestidas com PANi comprovam essa tendência. Neste sentido, os ângulos de contato excedem 100° após o processo de revestimento, o que indica que esse torna as superfícies se tornam mais hidrofóbicas.

Partindo do princípio de que a diminuição da energia de superfície está diretamente relacionada com a quantidade de PANi distribuída na superfície testada, uma diminuição mais acentuada da energia de superfície das amostras de PETG, em comparação com as de PP, pode sugerir que este material incorporou mais PANi do que o PP durante o processo de revestimento. Foi observado ainda um aumento da variabilidade das medições após o procedimento de revestimento após o revestimento.

Esse aumento de variabilidade pode ser atribuído a alguns fatores. O primeiro é que a forma das gotículas de água, e conseqüentemente a energia de superfície calculada, pode ser afetada pelos valores de rugosidade. Nesse sentido, a forma da superfície gerada pela deposição lado a lado de filamentos oblongos no processo FFF exerce influência e deve ser levada em consideração. Além disso, segundo Guo *et al.* (2023), o aumento de variabilidade também pode indicar uma distribuição desigual de PANi pela superfície.

#### **4.1.3. Análise topográfica**

Os parâmetros de rugosidade da superfície, medidos através da perfilometria de contato e interferometria, são apresentados de forma sintética na Tabela 9. Ao avaliar os parâmetros de amplitude, observou-se que as respostas de Ra/Sa e Rq/Sq são similares para todas as amostras. Essa similaridade pode ser explicada pelo perfil comum às superfícies de todas as amostras impressas, ou seja, uma característica geral imposta pelo processo FFF.

Verificou-se também que os resultados para Ra/Sa e Rq/Sq diminuíram para as amostras de PETG e PP após o revestimento. A redução destes parâmetros de rugosidade pode estar relacionada com o molhamento da superfície pelo revestimento. Como discutido na seção 3.4.4.2., o molhamento de uma superfície favorece a distribuição do revestimento ao longo da superfície do material. Sendo

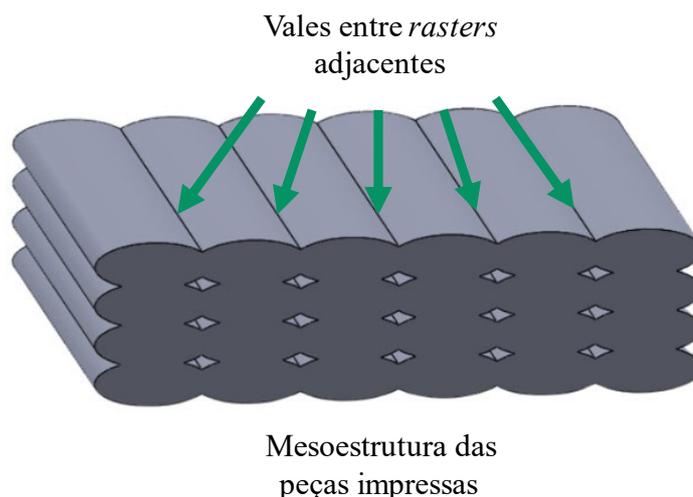
assim, a redução da rugosidade parece indicar que o ancoramento das macromoléculas de PANi ocorre preferencialmente nas regiões de vale formadas na zona de contato entre os *rasters* adjacentes, conforme ilustrado na Figura 28. Assim, à medida que o processo de polimerização acontece, a deposição de PANi ocorre a uma taxa mais rápida nessas regiões do que nas regiões com menor rugosidade.

Tabela 9 – Parâmetros de superfície de amostras de PETG e PP sem e com revestimento de PANi.

Amostras	Parâmetros de superfície		
	Ra ou Sa ( $\mu\text{m}$ )	Rq ou Sq ( $\mu\text{m}$ )	Rsk ou Ssk
PETG	$1,04 \pm 0,22$	$2,02 \pm 0,72$	$-1,91 \pm 0,64$
PETG/PAni	0,88*	1,37*	-0,12
PP	0,98*	1,95*	-0,34
PP/PAni	$0,65 \pm 0,24$	$1,11 \pm 0,54$	$-0,64 \pm 0,54$

*Nota:* \*Como nas análises de interferometria apenas uma medida foi realizada por amostra, dados não apresentam desvio padrão.

Figura 28 – Representação esquemática da mesoestrutura de peças impressas e regiões de vale formadas entre segmentos de filamento depositado adjacentes.



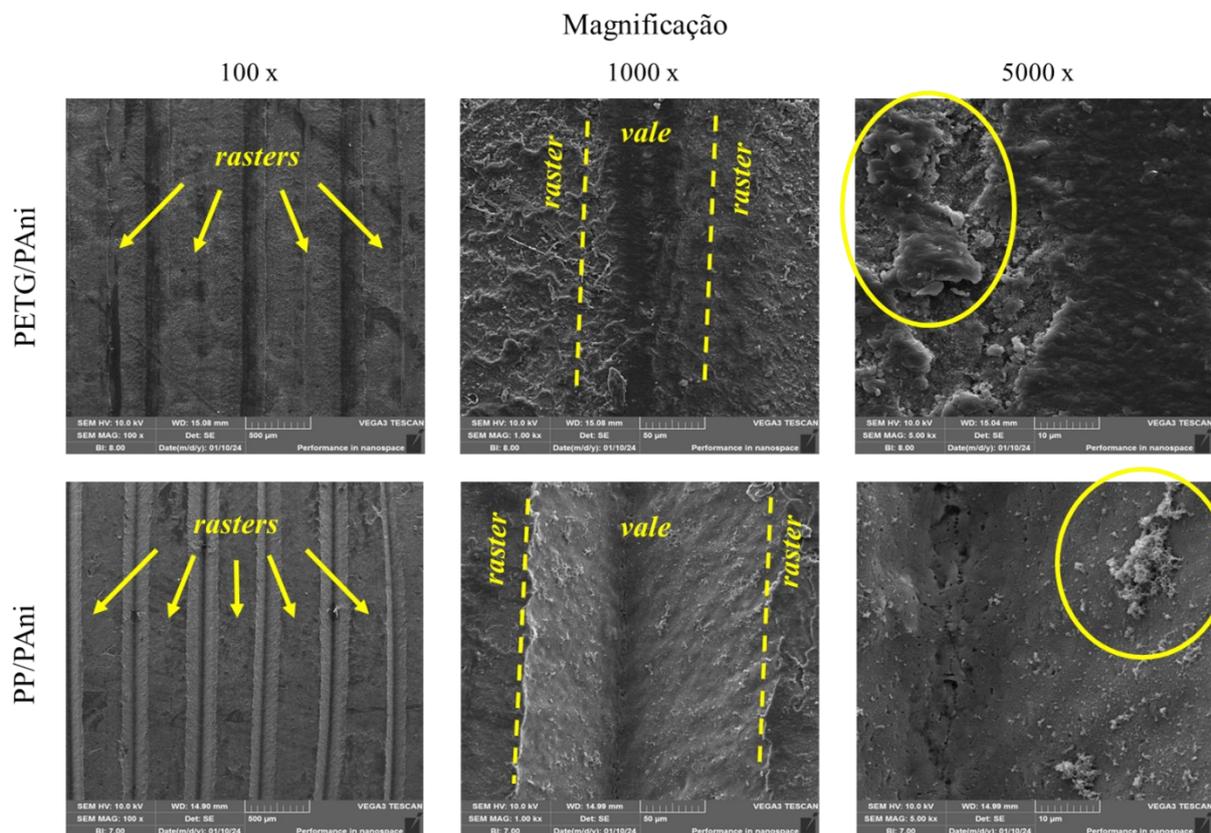
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar a textura das amostras foi identificado que a assimetria (Rsk e Ssk) é ligeiramente negativa para todas as amostras. Como a assimetria indica a distribuição do volume de material em relação à linha média da topografia, esse comportamento indica que maior volume de material de todas as amostras está acima dessa linha média. Esse resultado é indesejável quando se trata de processos de revestimento. De acordo com a literatura, uma superfície com assimetria positiva é preferível para situações de recobrimento, já que esta fornece ao material de revestimento uma superfície mais áspera para sua ancoragem (HOBSON, 2011). Diferentemente dos parâmetros de amplitude, observa-se que há um aumento de Rsk/Ssk para as amostras de PETG após o revestimento, enquanto uma diminuição aparente (embora não estatisticamente significativa) da média é observada nas amostras de PP.

#### 4.1.4. Análise morfológica de amostras revestidas

Micrografias da superfície de amostras de PETG e PP com revestimento de PANi são apresentadas na Figura 29.

Figura 29 – Micrografias da superfície de amostras de PETG e PP revestidas com PANi, a diferentes magnificações.



Nota-se que ambas as amostras foram revestidas pelo método M5<sup>1</sup>. É possível observar, em diferentes magnificações, aspectos distintos da morfologia. Sob um aumento de 100x é possível analisar a estrutura gerada pela deposição de *rasters* adjacentes. Com um aumento de 1000x fica em evidência a região de interface entre filamentos. A esse aumento é possível estabelecer uma comparação entre o revestimento na superfície dos filamentos e na região de “vale”, formada na interface entre esses filamentos. Por fim, a amplificação de 5000x evidencia a distribuição de PANi na interface, assim como a morfologia das moléculas de PANi.

Como esperado, é possível observar que a estrutura de amostras de PETG e PP apresentam regiões que se assemelham com vales na região de contato entre segmentos de filamento depositados adjacentes, denominados *rasters*. Em ambas as amostras o topo dos filamentos apresenta um aspecto

<sup>1</sup> Revestimento por imersão realizado em recipientes separados, cada um contendo uma amostra. Suporte utilizado como dispositivo de auxílio. Regime de agitação ligada por 2 horas e desligada por 22 horas.

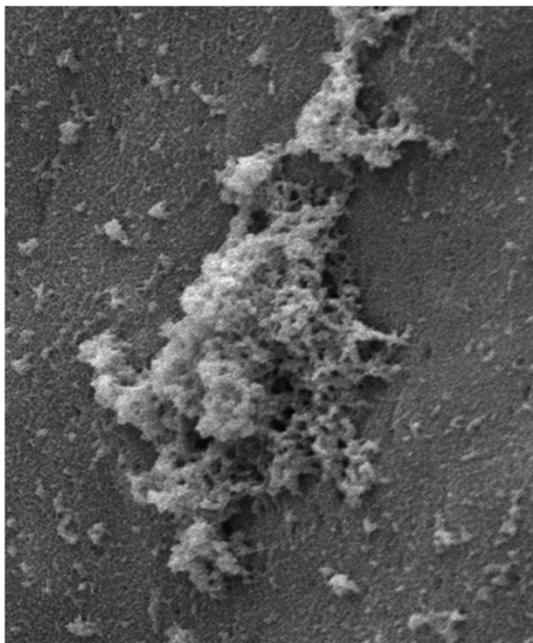
de plano irregular. Isso pode ser atribuído à passagem do bico de extrusão, que conforma material nessa região à medida que se desloca no sentido da deposição.

A princípio, a análise sob magnitude de 100x sugere que a superfície das amostras de PETG é mais irregular em relação à da amostra de PP. Todavia, sob magnitude de 1000x, essa irregularidade parece ser uma consequência da PANi depositada na superfície do material. Ao analisar as regiões de interface entre filamentos fica evidente a deposição preferencial de PANi nessas regiões, especialmente na amostra de PETG. Pode-se observar que a interface foi quase que completamente preenchida na amostra de PETG. Em contrapartida, na amostra em PP houve pouca deposição de PANi na região analisada.

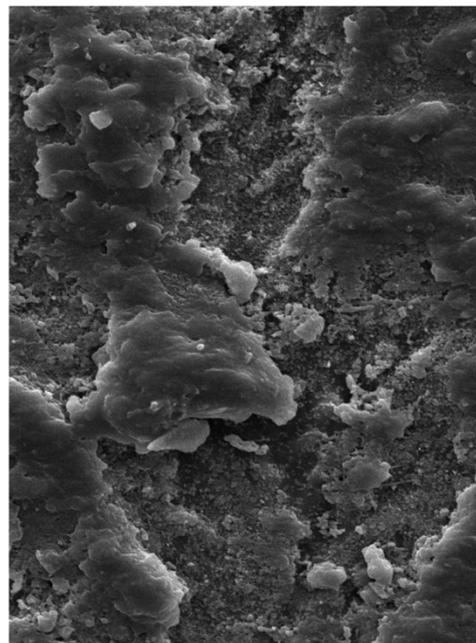
Na magnitude de 5000x é possível observar na amostra em PETG que à medida que se aumenta a distância em relação a linha de centro da interface aumenta-se também o grau de dispersão da PANi. Esse resultado apoia a hipótese estabelecida na análise topográfica de que a fixação e rearranjo das cadeias ocorre de forma mais acentuada nos vales entre *rasters*. Nessa escala também é possível observar diferenças entre as morfologias da PANi depositada na superfície de ambas as amostras. Nas amostras de PP a PANi se manifesta na forma de aglomerados de moléculas de geometria esférica, conforme destacado na Figura 30a. Vale ressaltar que esses aglomerados de moléculas esféricas aparecem dispersos entre si. Já nas amostras de PETG, pode ser observada a formação de uma rede integrada de moléculas de PANi, conforme ilustra a Figura 30b.

Figura 30 – a) PANi disposta na forma de aglomerados de moléculas de geometria esférica, dispostos em amostras de PP revestidas; b) rede integrada de moléculas de PANi com geometria na forma de placas, observada em amostra de PETG revestida.

a)



b)



Laslau *et al.* (2009) avaliaram a morfologia da PANi sintetizada em diferentes condições de polimerização *in situ* e identificaram que a PANi pode apresentar diversas morfologias, dependendo dessas condições (LASLAU *et al.*, 2009). A morfologia granular, observada nas amostras de PP, é o tipo mais comum à PANi. Tais grânulos são tipicamente observados em formações quase esféricas com diâmetros de dezenas a centenas de nanômetros, com uma distribuição estreita do tamanho das partículas. Essa é uma estrutura vantajosa no contexto desse estudo, pois proporciona um revestimento mais denso e uniforme, que adere firmemente à superfície do suporte (SHISHOV; MOSHNIKOV; SAPURINA, 2013).

Em seu estudo sobre o controle de morfologia por meio das condições de polimerização *in situ*, Shishov, Moshnikov e Sapurina (2013) apontam que a formação de filmes de PANi ocorre em duas etapas por um mecanismo de auto-organização. Na fase inicial, oligômeros não-condutores de Ani são sorvidos no substrato devido à insolubilidade desses no meio reacional. À medida que as cadeias crescem, aumenta a condutividade elétrica, e as estruturas de fenazina presentes nas cadeias poliméricas fazem com que essas se transformem em esferas poliméricas. Na segunda etapa, as propriedades da superfície de uma partícula mudam, o que leva à aglomeração das esferas poliméricas em grânulos, que podem ser observados nas amostras de PP, conforme destacado na Figura 30a.

Nas amostras de PETG, contudo, a distinção entre grânulos é menos clara. Shishov, Moshnikov e Sapurina (2013) argumentam que essas estruturas são formadas a partir da agregação entre *clusters*<sup>2</sup> de grânulos. Os autores propõem que a adesão entre cluster é um processo limitado apenas por processos de difusão. Ao final desse processo, os grânulos são formados em partículas micrométricas, nas quais a distinção entre grânulos passa a ser menos evidente, conforme observado em amostras de PETG (Figura 30b). Como a condutividade elétrica é atribuída à presença de caminhos condutores (AWUZIE, 2017; CAO *et al.*, 1989; PANG *et al.*, 2014), espera-se que a organização de PANi na rede tridimensional observada nessas amostras em PETG resulte em maior condutividade em relação às amostras de PP.

#### 4.1.5. Degradação térmica

As curvas de TGA das amostras de PETG e PP em filamentos, impressas e revestidas são apresentadas na Figura 31.

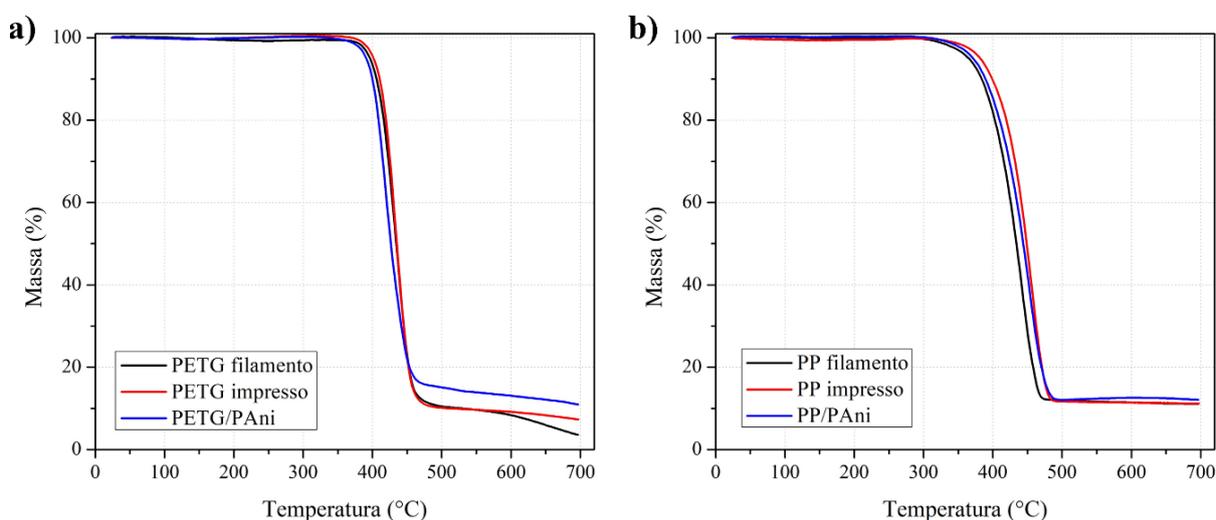
Conforme a literatura, foi observado que a degradação do PETG, Figura 31a, em todos os seus estados ocorre em duas etapas. A maior parte da degradação, portanto, ocorre em uma faixa estreita de temperaturas entre 400 e 450°C. Essa etapa está relacionada à quebra da estrutura do PETG, principalmente à cisão das ligações éster (HOLCOMB *et al.*, 2022). Embora a temperatura de início da degradação esteja de acordo com a literatura, a temperatura de final é levemente inferior ao valor de 490 °C, relatado para as mesmas condições de ensaio no estudo de Paszkiewicz *et al.* (2017). Além da atmosfera oxidativa, que acelera a degradação do PETG (SANTANA *et al.*, 2018), esse efeito pode

---

<sup>2</sup> Um grupo de coisas semelhantes posicionadas ou ocorrendo próximas umas das outras.

estar relacionado com aditivos presentes no filamento utilizado. Já a segunda etapa é representada por uma lenta perda de massa em temperaturas elevadas. Este efeito pode estar relacionado com elementos do filamento, ou resíduos de degradação, que necessitam de maior energia térmica para decompor totalmente (SANTANA *et al.*, 2018).

Figura 31 – Curvas de TGA de amostras de (a) PETG e (b) PP nos estados de filamento, impresso e revestido com PANi.



Outro aspecto notável é que a amostra revestida apresenta mais resíduos do que as amostras sem revestimento de PANi. Sobre esse comportamento, a literatura relata a quebra da estrutura da PANi em fragmentos aromáticos substituídos em altas temperaturas (KUMAR *et al.*, 2020; YUE *et al.*, 1991). Sendo assim, o resultado observado pode indicar que houve alguma reação da atmosfera com fragmentos aromáticos formados pela degradação da PANi.

Assim como o PETG, as amostras de PP, em todos os estados de beneficiamento, exibem um comportamento muito semelhante entre si. Todas as amostras apresentam degradação em uma única etapa. A degradação do PP é iniciada com o mecanismo de cisão randômica das ligações C–C com o aumento da temperatura, seguido por uma rápida perda de massa dos hidrocarbonetos dentro de uma faixa estreita de temperatura (MIANDAD *et al.*, 2019). Verificou-se que a degradação das amostras analisadas começa por volta de 330 °C e termina a 480 °C. Essas temperaturas são elevadas em comparação à faixa de 200 a 450 °C associado ao PP puro (PETERSON; VYAZOVKIN; WIGHT, 2001). Isso pode ser atribuído aos aditivos usados em filamentos comerciais para melhorar sua printabilidade, isto é, os requisitos do conjunto de propriedades reológicas, térmicas e mecânicas para garantir que o filamento apresente propriedades de fluxo, retenção e rigidez adequadas (SCHWAB *et al.*, 2020).

Ao contrário do que foi observado na análise do PETG, as amostras de PP revestidas com PANi apresentam resíduos similares àqueles de amostras sem revestimento. Essa diferença poderia indicar

que a quantidade de PANi presente nas amostras de PETG é superior àquela presente no PP. Esse resultado também pode indicar que a interação dos resíduos de PP com os fragmentos aromáticos substituídos de PANi não é tão intensa quanto aquela observada no PETG. Como consequência, os resíduos de PP e PANi seriam eliminados com maior facilidade mediante aumento de temperatura.

#### 4.1.6. Considerações finais

Ao longo dessa seção, diferentes propriedades de amostras densas de PETG e PP, com e sem revestimento de PANi, foram investigadas. As principais conclusões referentes à etapa de caracterização de materiais são sintetizadas pelo Quadro 5.

A partir da análise de FTIR foi possível identificar os principais picos referentes ao PP e PETG em seus respectivos espectros. Além disso, ao comparar os espectros das amostras de ambos materiais com e sem revestimento, foi possível identificar os picos referentes à PANi. A análise desses picos aponta que o processo de dopagem foi bem-sucedido conduzindo à formação do sal de esmeraldina na superfície de ambos os substratos.

A análise de energia superficial apontou que a resposta para o PETG é superior aos valores encontrados para o PP. Do ponto de vista termodinâmico, o molhamento e adesão de um adesivo a uma superfície é ideal quando a energia de superfície é alta e a tensão superficial do adesivo é baixa. Sendo assim, ao assumir que a tensão superficial da PANi (o adesivo) é constante, a adesão dessa a um substrato de PETG tende a ser superior àquela observada em substratos de PP. Identificou-se também que o revestimento com PANi faz com que a superfície de ambas as amostras se tornem mais hidrofóbica.

Ao analisar a topografia das amostras foi observado que os valores dos parâmetros de amplitude,  $Ra/Sa$  e  $Rq/Sq$ , diminuíram após o revestimento com PANi. Esse resultado sugere a deposição preferencial de PANi nas regiões de interface entre *rasters*. Essa hipótese é apoiada pela análise morfológica. Neste sentido, além da observação de deposição favorável nessas interfaces, principalmente nas amostras de PETG, fica evidente também a diferença na morfologia da PANi na superfície de amostras de PP e PETG. Enquanto nas amostras de PP foram observados aglomerados de moléculas esféricas de PANi dispersos na superfície, uma rede integrada de grânulos de PANi foi observada nas amostras de PETG. Como essa rede tridimensional estabelece a criação de caminhos condutores, a morfologia identificada na amostra de PETG é desejada para aumento da condutividade elétrica das peças impressas pós-tratadas.

Por fim, foi observado pela análise de TGA que tanto para o PETG, quanto para o PP, a maior parte da degradação ocorre em uma etapa. No caso do PETG, uma etapa adicional de perda de massa é observada, sendo atribuída à presença de elementos e resíduos cuja degradação demanda maior energia térmica. Identificou-se também que, ao contrário do PP, a amostra de PETG revestida com PANi apresenta mais resíduos do que amostra, para o mesmo material, sem revestimento. Esse resultado

indica que a interação dos fragmentos de PANi com os resíduos de PETG é mais intensa do que aquela com resíduos de PP.

Quadro 5 – Síntese das principais conclusões obtidas durante a etapa de caracterização de materiais.

<b>Propriedades químicas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bandas características do PETG e PP foram identificadas;</li> <li>• Comparação de espectros indicou presença de PANi na forma condutora.</li> </ul>
<b>Degradação térmica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Degradação semelhante para todas amostras;</li> <li>• Interação de fragmentos aromáticos na degradação de PANi é mais intensa no PETG do que no PP.</li> </ul>
<b>Energia superficial</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energia superficial do PETG é maior e mais favorável para adesão de PANi ao substrato;</li> <li>• O revestimento com PANi aumentou a hidrofobicidade da superfície.</li> </ul>
<b>Topografia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Parâmetros de rugosidade diminuem mediante revestimento;</li> <li>• Deposição preferencial nas regiões de vale entre <i>rasters</i>.</li> </ul>
<b>Morfologia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amostras de PP apresentaram aglomerados esféricos e dispersos de PANi;</li> <li>• Amostras de PETG apresentaram rede integrada de grânulos de PANi, desejável para alta condutividade elétrica.</li> </ul>

#### 4.2. ANÁLISE DOS MÉTODOS DE REVESTIMENTO

Neste trabalho, foram testados cinco métodos de revestimento para determinar aquele que seria utilizado no pós-tratamento e análise das demais etapas experimentais desta pesquisa. Para isso, peças revestidas por cada método foram avaliadas quanto à variação de massa (VM) durante o revestimento e teste de arrancamento. Além disso, foram analisadas também pela medição de condutividade elétrica (CE) das peças após o revestimento e após o teste de arrancamento. A adesão de PANi às peças também foi avaliada via colorimetria, especificamente pela variação nos valores médios na escala de cinza dos histogramas referentes aos canais vermelho (VR), verde (VG) e azul (VB), que compõe o sistema de cores RGB. A variação foi calculada a partir da diferença entre as amostras revestidas e logo após os testes de arrancamento.

Amostras revestidas por cada método de revestimento foram caracterizadas utilizando os indicadores apresentados acima. Esses parâmetros foram então avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA). Após a realização da ANOVA, testes post-hoc de Tukey foram utilizados para identificar medidas estatisticamente equivalentes. Além disso, as respostas médias de cada material foram comparadas. Os resultados dessa análise foram utilizados para apoiar a tomada de decisões quanto ao substrato utilizado para seguinte etapa experimental, a análise da influência dos parâmetros de impressão. As seções a seguir são dedicadas a apresentar os resultados encontrados a partir dessas análises.

#### 4.2.1. Análise de incorporação e retenção de PANi via gravimetria

Os valores VM durante o revestimento e durante os testes de arrancamento de PP e PETG – revestidas pelos métodos de revestimento propostos na seção 3.3.1.1. – foram avaliados estatisticamente por ANOVA, conforme apresentado nas Tabelas 10 e 11, respectivamente. Os valores médios para cada método são apresentados na Figura 32. As letras nas barras do gráfico apresentam os resultados do teste post-hoc de Tukey. Para um mesmo fator, barras com as mesmas letras apresentam médias estatisticamente equivalentes.

De acordo com os testes de ANOVA realizados, a influência dos métodos de revestimento sobre VM durante o revestimento não foi significativa para amostras de ambos os materiais. Em contrapartida, tanto para amostras de PP, quanto para amostras de PETG, a influência dos métodos de revestimento sobre a VM durante o revestimento foi significativa. Neste sentido, ao considerar amostras de PETG, pode-se observar que o método M4 levou à maior retenção de massa durante o teste de arrancamento. Já para o PP, o método M5 foi aquele que apresentou o melhor desempenho durante o arrancamento.

Os métodos M4 e M5 se destacam em relação aos demais por suas abordagens diferentes em relação ao regime de agitação durante o tempo de polimerização *in situ*. Especificamente, no caso de M4 foi adicionado um elemento estrutural para controle do fluxo de líquido durante agitação. Já M5 se destaca em relação aos demais pela ausência de agitação após as primeiras duas horas do processo.

Em geral, a agitação é comumente utilizada na polimerização *in situ* de Ani para aumentar a cinética de reação, promover a homogeneidade da mistura, melhorar a transferência de calor e aumentar a transferência de massa (STEJSKAL *et al.*, 1999). Nesse sentido, as primeiras horas sob agitação são importantes para a eficiência da síntese. A performance do método M5 no revestimento sugere que a ausência de agitação nas horas seguintes pode ser vantajosa à adesão da PANi na superfície do substrato. Estima-se que esse programa de agitação pode favorecer a difusão, fixação e rearranjo das cadeias das cadeias de PANi formadas no início do processo.

A performance do método M4 sugere que um efeito semelhante pode ser alcançado ao incorporar um elemento que garanta que o fluxo de líquido durante a polimerização *in situ* seja menos turbulento. Nesse caso, um fluxo mais controlado pode ter afetado a difusão das cadeias de PANi à superfície do substrato positivamente. Pode-se assumir que esse fator também reduz a remoção das cadeias de PANi da superfície das amostras após sua deposição no substrato, uma vez que a força de cisalhamento causada pelo líquido em movimento também é menor.

De modo a estabelecer uma comparação entre amostras de PETG e PP, testes T de Student independentes foram utilizados ( $\alpha = 0,05$ ). Nessa análise, foram consideradas as médias de todas as medidas, independente do método de revestimento (totalizando 15 medidas para cada material).

Figura 32 – Resposta média de variação de massa de amostras de (a) PETG e (b) PP, sujeitas a diferentes métodos de revestimento, durante os processos de revestimento e teste de arrancamento.

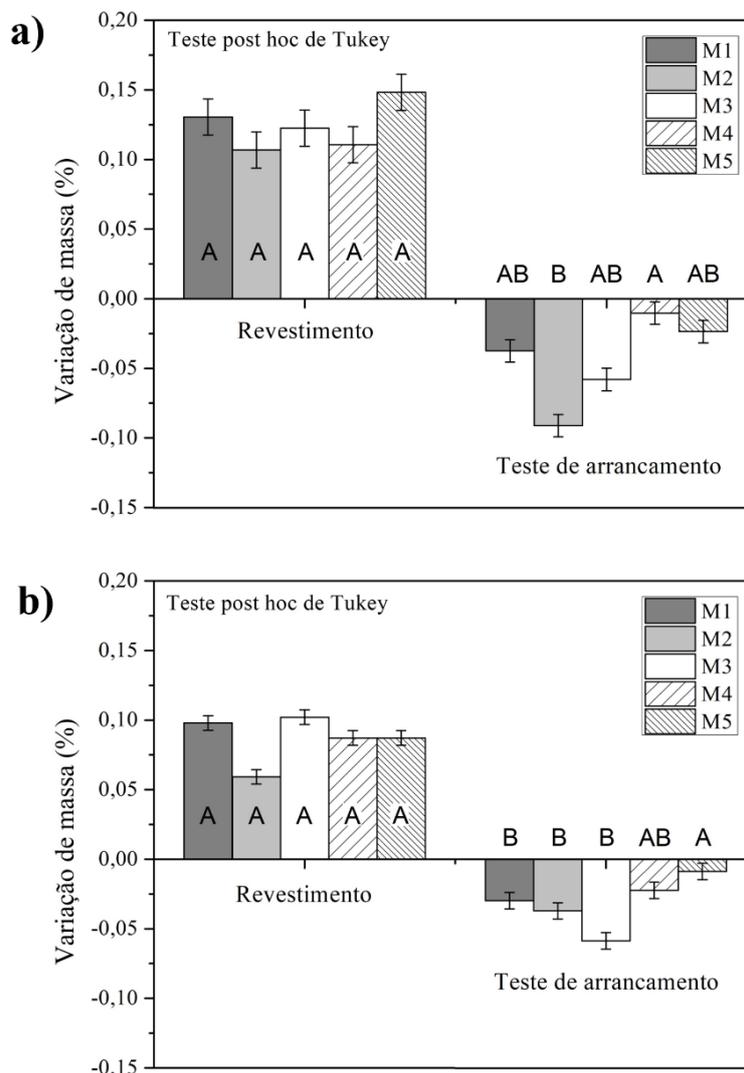


Tabela 10 – ANOVA para as respostas de VM durante o revestimento e testes de arrancamento para amostras de PETG.

Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para VM durante o revestimento					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método	4	$3,31 \times 10^{-3}$	$8,27 \times 10^{-4}$	0,33	0,854	**
Erro	10	$2,53 \times 10^{-2}$	$2,53 \times 10^{-3}$			**
Total	14	$2,86 \times 10^{-2}$	$2,04 \times 10^{-3}$			**

Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para VM durante o teste de arrancamento					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método*	4	21,73	5,43	6,33	0,008	71,68%
Erro*	10	8,58	0,86			28,32%
Total*	14	30,31	2,17			100,00%

Nota: graus de liberdade (Gl), soma de quadrados (SQ), variância (V), F-valor (F), P-valor (P), contribuição percentual sobre a resposta (P(%)).

\* Transformação logarítmica foi utilizada sobre os dados originais elevados ao quadrado.

\*\* Percentual de contribuição não foi calculado devido à influência não significativa dos fatores.

Tabela 11 – ANOVA para as respostas de VM durante o revestimento e testes de arrancamento para amostras de PP.

Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para VM durante o revestimento					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método	4	$3,35 \times 10^{-3}$	$8,38 \times 10^{-4}$	2,03	0,166	**
Erro	10	$4,13 \times 10^{-3}$	$4,13 \times 10^{-4}$			**
Total	14	$7,48 \times 10^{-3}$	$5,35 \times 10^{-3}$			**
Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para VM durante o teste de arrancamento					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método*	4	34	8,50	4,26	0,029	63,01%
Erro*	10	19,96	2,00			36,99%
Total*	14	53,96	8,50			100,00%

Nota: graus de liberdade (Gl), soma de quadrados (SQ), variância (V), F-valor (F), P-valor (P), contribuição percentual sobre a resposta (P(%)).

\* Transformação logarítmica foi utilizada sobre os dados originais elevados ao quadrado.

\*\* Percentual de contribuição não foi calculado devido à influência não significativa dos fatores em questão.

Os resultados indicam que, a VM durante o revestimento de amostras de PETG foi significativamente superior à de amostras de PP (valor-P = 0,003; estatística  $t = 4,102$ ). Especificamente, a VM durante o revestimento de amostras de PETG foi de 13,11%, contra os 8,68% de amostras de PP. Por outro lado, ao considerar a VM durante o teste de arrancamento para ambos materiais, foi identificado que não há diferença significativa entre as médias (valor-P = 0,458; estatística  $t = 0,780$ ).

Os resultados citados acima sugerem que o PETG é mais favorável à fixação e arranjo das moléculas de PANi sintetizadas durante a polimerização *in situ*. Essa observação segue a tendência observada na análise de energia superficial, na qual identificou-se que a energia superficial do filamento de PETG é superior àquela do PP. Conforme discutido na seção 4.1.2, quanto maior a energia superficial do substrato, maior interação com o adesivo, nesse caso a PANi. É possível que ao longo do processo de revestimento, a difusão, fixação e arranjo das cadeias de PANi sejam mais eficientes nas amostras de PETG. Tal comportamento resultaria em uma maior incorporação mássica de PANi em relação àquela apresentada pelas amostras de PP.

#### 4.2.2. Análise da condutividade elétrica do revestimento de PANi

A ANOVA dos valores de condutividade elétrica de amostras de PP e PETG revestidas por diferentes métodos podem é apresentada nas Tabelas 12 e 13, respectivamente. Os valores médios para cada método são apresentados na Figura 33.

A partir das ANOVA realizadas identificou-se que os métodos de revestimento exerceram influência significativa sobre as respostas de CE após o revestimento e após os testes de arrancamento amostras de ambos os materiais.

Figura 33 – Resposta média de condutividade elétrica de amostras de (a) PETG e (b) PP, sujeitas a diferentes métodos de revestimento, após os processos de revestimento e teste de arrancamento.

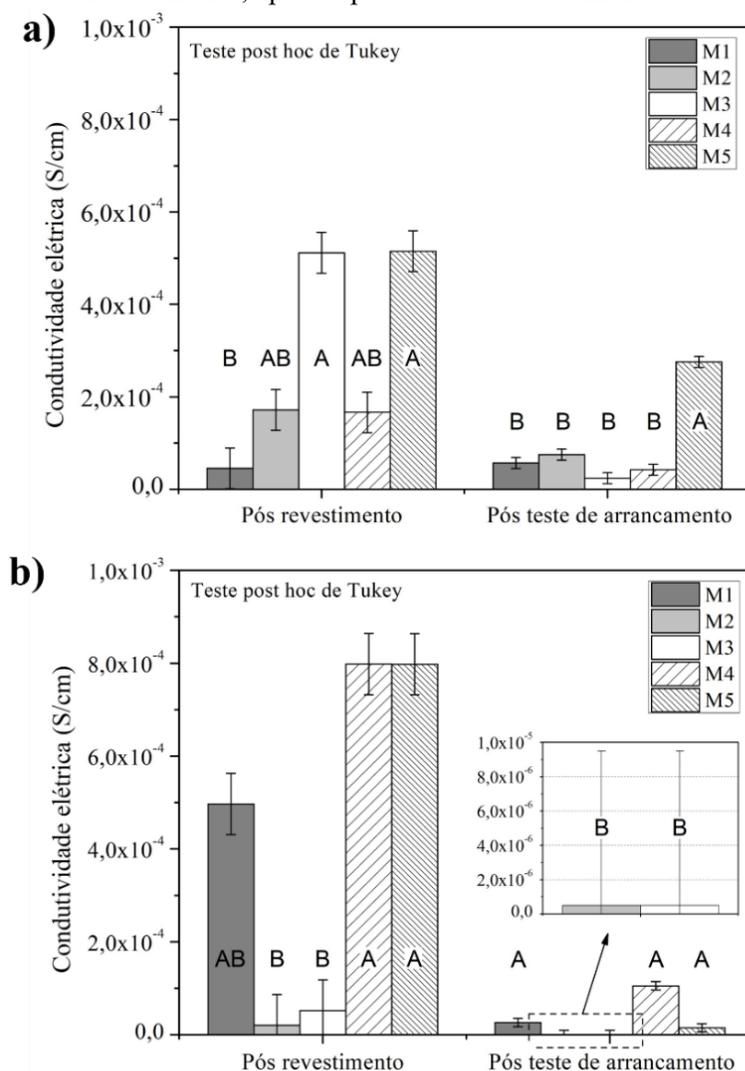


Tabela 12 – ANOVA para as respostas de CE após o revestimento e após testes de arrancamento para amostras de PETG.

Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para CE após o revestimento					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método	4	$1,00 \times 10^{-6}$	$2,50 \times 10^{-7}$	4,83	0,02	65,89%
Erro	10	0	0			34,11%
Total	14	$1,00 \times 10^{-6}$	$7,14 \times 10^{-8}$			100,00%
Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para CE após o teste de arrancamento					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método	4	0	0	15,1	0	85,79%
Erro	10	0	0			14,21%
Total	14	0	0			100,00%

*Nota* Graus de liberdade (Gl), soma de quadrados (SQ), variância (V), F-valor (F), P-valor (P), contribuição percentual sobre a resposta (P(%)).

Tabela 13 – ANOVA para as respostas de CE após o revestimento e após testes de arrancamento amostras de PP.

Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para CE após o revestimento					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método	4	$2,00 \times 10^{-6}$	$8,27 \times 10^{-4}$	6,79	0,007	73,08%
Erro	10	$1,00 \times 10^{-6}$	$2,53 \times 10^{-3}$			26,92%
Total	14	$2,00 \times 10^{-6}$	$2,04 \times 10^{-3}$			100,00%
Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para CE após o teste de arrancamento					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método*	4	73,38	18,35	19,24	0	88,50%
Erro*	10	9,54	0,95			11,50%
Total*	14	82,92	5,92			100,00%

Nota Graus de liberdade (Gl), soma de quadrados (SQ), variância (V), F-valor (F), P-valor (P), contribuição percentual sobre a resposta (P(%)).

\* Transformação logarítmica foi utilizada sobre os dados originais.

Ao considerar amostras de PETG, observou-se que as peças revestidas pelos métodos M3 e M5 apresentaram maior CE após o revestimento. Além disso, as amostras revestidas pelo método M5 também apresentaram maior CE após os testes de arrancamento do que as demais. Esses resultados indicam que o método M5 foi aquele que levou ao melhoramento da incorporação e retenção da condutividade elétricas para amostras de PETG.

Por outro lado, considerando amostras de PP, foi observado que os métodos M1, M4 e M5 foram aqueles que resultaram em maiores respostas de CE após o revestimento. Foi verificado também que dentre esses, M4 e M5 resultaram em amostras com condutividade elétrica similares entre si –  $7,03 \times 10^{-4}$  e  $6,36 \times 10^{-4}$  S/cm, respectivamente – e superiores, embora não estatisticamente, àquela de amostras revestidas pelo método M1. Quanto à análise da CE após os testes de arrancamento, foi observado que os métodos M4 e M5 levaram a amostras de PP mais condutoras em relação às demais. Dentre esses métodos, M4 foi aquele que resultou em amostras com maior condutividade, na ordem de  $2,37 \times 10^{-5}$  S/cm.

A partir dos resultados apresentados acima pode-se concluir que M5 se destacou pela condutividade elétrica de amostras de PETG, enquanto os métodos M4 e M5 foram aqueles que resultaram em amostras de PP mais condutoras. O destaque dos métodos M4 e M5 segue a tendência observada na análise gravimétrica. Esses resultados são esperados tendo em vista que quanto maior a quantidade de PANi na amostra, maior a quantidade dos caminhos condutores responsáveis pela condutividade elétrica observada nas amostras (PANG *et al.*, 2014). Dessa forma, quanto maior a massa de PANi incorporada e retida pela amostra, maior tende a ser sua condutividade elétrica.

A literatura relata que outros fatores, não avaliados nesse estudo, também podem afetar a condutividade elétrica das amostras. Especificamente, quatro fatores podem ser destacados: (i) peso molecular; (ii) grau de cristalinidade e separação intermolecular das cadeias; (iii) nível de oxidação; e

(iv) tipo e quantidade de dopante (BHADRA *et al.*, 2009). Tendo em vista a metodologia de polimerização *in situ* utilizada, pode-se assumir o nível de oxidação, assim como o tipo e quantidade de dopante não variaram de amostra para amostra. Sendo assim, espera-se que a influência desses fatores sobre a condutividade elétrica seja baixa. Contudo, o peso molecular e grau de cristalinidade podem ter sido influenciados pela agitação e devem ser levados em consideração no contexto desse estudo.

Segundo Bhadra *et al.* (2009), para que seja alcançada condutividade elétrica elevada, o peso molecular deve ser suficiente para que ocorra a formação de ligações conjugadas e, conseqüentemente, a deslocalização de elétrons a longo alcance, esse responsável pela condutividade. Em contrapartida, com pesos moleculares muito elevados, a ocorrência de distorções na simetria das cadeias também pode afetar a deslocalização contínua de cargas e diminuir a condutividade (BHADRA *et al.*, 2009). Yilmaz (2007) relatou um comportamento semelhante em seu estudo da condutividade elétrica de PANi sintetizada em meios líquidos em diferentes temperaturas. Segundo o autor, com o grande aumento da massa molecular, o transporte de cargas intermolecular a gerar mais influência sobre a condutividade elétrica do que o transporte de cargas intramolecular. Conseqüentemente, a condutividade elétrica global diminui em comparação a casos no qual o transporte intramolecular prevalece (YILMAZ, 2007).

A variação da condutividade em função do grau de cristalinidade e distância intramolecular também passa pela mobilidade dos portadores de carga. Com o aumento de cristalinidade a estrutura se torna mais organizada. Dessa forma, a mobilidade de cargas ao longo da cadeia e, até certo ponto, o salto intermolecular de portadores de carga são facilitados. Como conseqüência, a condutividade aumenta (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; BHADRA *et al.*, 2009; BREDAS; STREET, 1985; YILMAZ, 2007).

Conforme citado na seção anterior, os métodos que se destacaram na análise de CE apresentam regimes de agitação diferenciados em relação aos demais. Sendo assim, o peso molecular e cristalinidade poderiam ter sido afetados por esse regime diferencial. Neste sentido, a agitação excessiva – contínua ou na ausência de um dispositivo de controle de fluxo – pode ter promovido reações de terminação de cadeias. Isso resultaria em cadeias de polímeros mais curtas e, conseqüentemente, a um peso molecular mais baixo. Essa terminação prematura das cadeias poderia afetar também a cristalinidade final da PANi ao favorecer o emaranhamento aleatório de cadeias. Em contrapartida, como citado anteriormente, a agitação adequada pode promover aumento da taxa de polimerização, homogeneidade da mistura e maior controle sobre a temperatura e (STEJSKAL *et al.*, 1999). Esses fatores tendem a promover estruturas mais organizadas, favorecendo, portanto, o aumento do grau de cristalinidade e, conseqüentemente, da condutividade elétrica.

Testes T de Student com amostras independentes ( $\alpha = 0,05$ ) foram utilizados para comparar as médias CE após o revestimento e testes de arrancamento de amostras de PP às PETG, considerando todas as medidas sem discriminar o método de revestimento utilizado.

Ao avaliar a resposta de CE após o revestimento, foi identificado que não há diferença estatística nas respostas de amostras de PP e PETG (valor-P = 0,296; estatística  $t = 1,118$ ;  $gl = 8$ ). Similarmente, não houve diferença significativa entre as médias de CE após os testes de arrancamento de amostras de PP e PETG (valor-P = 0,228; estatística  $t = 1,305$ ;  $gl = 8$ ).

Essa similaridade nas respostas médias de ambos os materiais pode ser explicada pela hipótese de que a agitação contínua afeta o controle sobre o processo de revestimento. A redução no controle sobre o processo faz com que as médias referentes a um material apresentem grandes desvios padrão, como resultado das variações nas respostas de cada método. Por fim, esse efeito afeta a interpretação do papel do material sobre a condutividade elétrica de amostras revestidas. Contudo, é notável que condutividades elétricas na ordem de  $10^{-4}$  S/cm foram apresentadas por ambos os materiais, considerando a baixa massa de PANi incorporada no processo.

#### **4.2.3. Avaliação de adesão por colorimetria**

Conforme discutido na seção 3.4.6.2., a variação de cor foi utilizada como forma de avaliar indiretamente a adesão de PANi ao substrato. A análise de colorimetria resulta em histogramas e apresenta uma curva da intensidade da cor para um determinado valor na escala de cinza, que varia de 0 a 255. A partir dos histogramas de amostras antes e depois dos testes de arrancamento foram avaliadas as mudanças de cor. Os histogramas obtidos nesse estudo podem ser encontrados no Apêndice A deste documento.

Os valores médios das escalas de cinza para cada canal, de amostras antes e depois dos testes de adesão foram comparados, estabelecendo as variações de escala de cinza nos canais vermelho (VR), verde (VG) e azul (VB). Os valores médios de VR, VG e VB de amostras de PETG e PP, para cada método de revestimento utilizado, são apresentados na Figura 34. Essas respostas foram avaliadas por ANOVA conforme apresentado nas Tabelas 14 e 15.

A partir da ANOVA das respostas das amostras de PETG, é possível observar que em nenhum dos canais houve influência significativa dos métodos de revestimento sobre a variação do valor médio na escala de cinza.

Ao considerar amostras de PP é possível observar que VB também não foi influenciado significativamente pelo método de revestimento. Em contrapartida, as respostas de VR e VG foram. Pelos testes post-hoc de Tukey, foi identificado que M2 foi o método que levou às maiores variações de VR e VG, seguido por M3. Esses resultados são esperados tendo em vista que ambos os métodos resultaram em respostas inferiores de VM durante o teste de arrancamento e CE após o revestimento e teste de arrancamento em análises anteriores. Em suma, após o teste de arrancamento as amostras revestidas por esses métodos apresentaram grande perda mássica de PANi. Como consequência, essas amostras apresentaram condutividades elétricas inferiores às demais. Visualmente, a perda mássica pode ser correlacionada à variação de cor elevada na análise colorimétrica.

Figura 34 – Resposta média de VR, VG e VB de amostras de (a) PETG e (b) PP, sujeitas a diferentes métodos de revestimento.

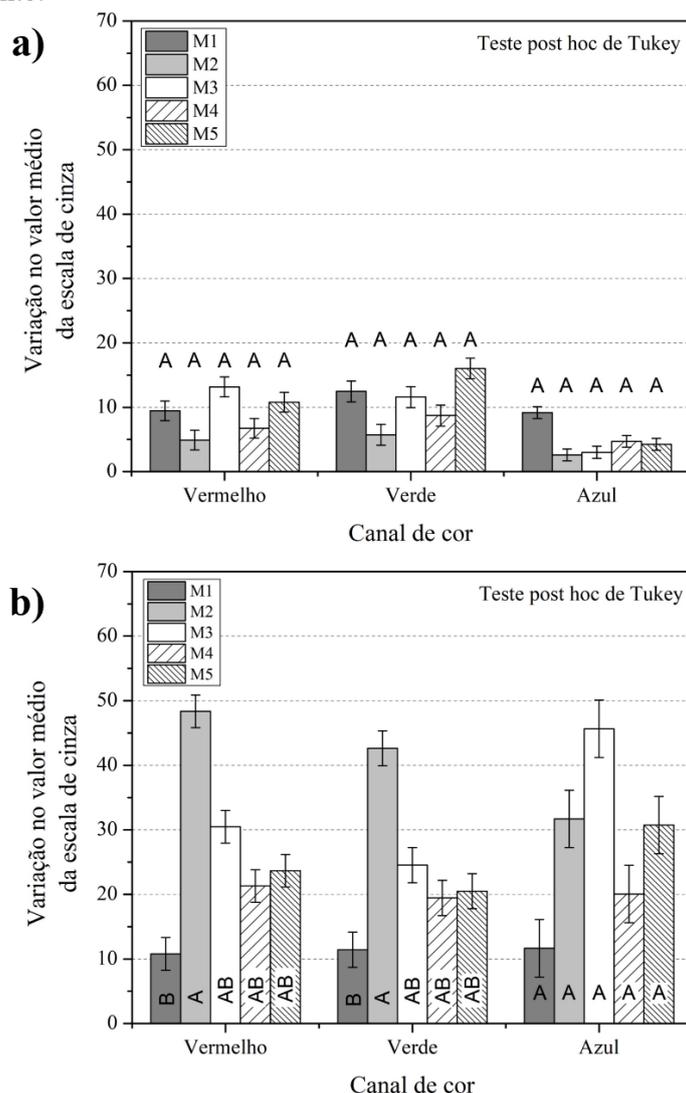


Tabela 14 – ANOVA para as respostas de VR, VG e VB, para amostras de PETG.

Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para VR					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método	4	128,10	32,03	0,91	0,495	*
Erro	10	352,40	35,24			*
Total	14	480,50	34,32			*
Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para VG					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método	4	182,30	45,58	1,15	0,388	*
Erro	10	395,90	39,59			*
Total	14	578,20	41,30			*
Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para VB					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método	4	82,58	20,65	1,62	0,245	*
Erro	10	127,74	12,77			*
Total	14	210,31	15,02			*

Nota \* Percentual de contribuição não apresentado devido à influência não significativa dos fatores.

Tabela 15 – ANOVA para as respostas de VEC dos canais RGB, para amostras de PP.

Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para VR					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método	4	2323,60	580,90	6,10	0,009	70,93%
Erro	10	952,10	95,21			29,07%
Total	14	3275,60	233,97			100,00%
Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para VG					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método	4	1615,00	403,75	3,64	0,044	59,32%
Erro	10	1107,00	110,70			40,68%
Total	14	2722,00	194,43			100,00%
Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para VB					
	Gl	SQ	V	F	P	P (%)
Método	4	1991,00	497,75	1,67	0,232	*
Erro	10	2972,00	297,20			*
Total	14	4963,00	354,50			*

Nota \* Percentual de contribuição não apresentado devido à influência não significativa dos fatores.

Outro resultado notável diz respeito às respostas de VR e VG apresentadas por amostras revestidas pelo método M1. A princípio, esses resultados sugerem que essas amostras apresentaram desempenho superior às demais. Esse resultado pode ser contestado ao analisar os valores médios na escala de cinza após o revestimento e após o teste de arrancamento, ao invés da diferença entre essas medidas.

Como pode-se observar na Figura 35, o método M1 resultou em amostras cuja valor médio na escala de cinza após o revestimento é superior aos demais, tanto nos canais vermelho quanto verde. Esse resultado indica que, mesmo com incorporação mássica de PANi comparável aos demais métodos, o revestimento de amostras pelo método M1 não foi uniforme. De fato, ao observar as imagens de amostras de PP revestidas por esse método na Figura 36, é possível comprovar essa observação. Isso pode ser atribuído ao revestimento das amostras em conjunto, sem a presença de um suporte. Nessas condições, as amostras se aglomeram durante o revestimento, impedindo o revestimento uniforme das faces em contato.

Tendo em vista as observações em relação a M1, as respostas de VR e VG de M4 e M5 seguiram a tendência observada nas análises de gravimetria e condutividade elétrica. A partir da análise dos valores médios na escala de cinza conclui-se que esses métodos resultaram em revestimentos uniformes. As respostas de VR, VG e VB sugerem também uma boa adesão de PANi nos substratos de ambos os materiais quanto revestidos pelos métodos M4 e M5.

Figura 35 – Valores médios na escala de cinza após o revestimento e após o teste de arrancamento, nos diferentes canais de cor do sistema RGB, de amostras de PETG e PP.

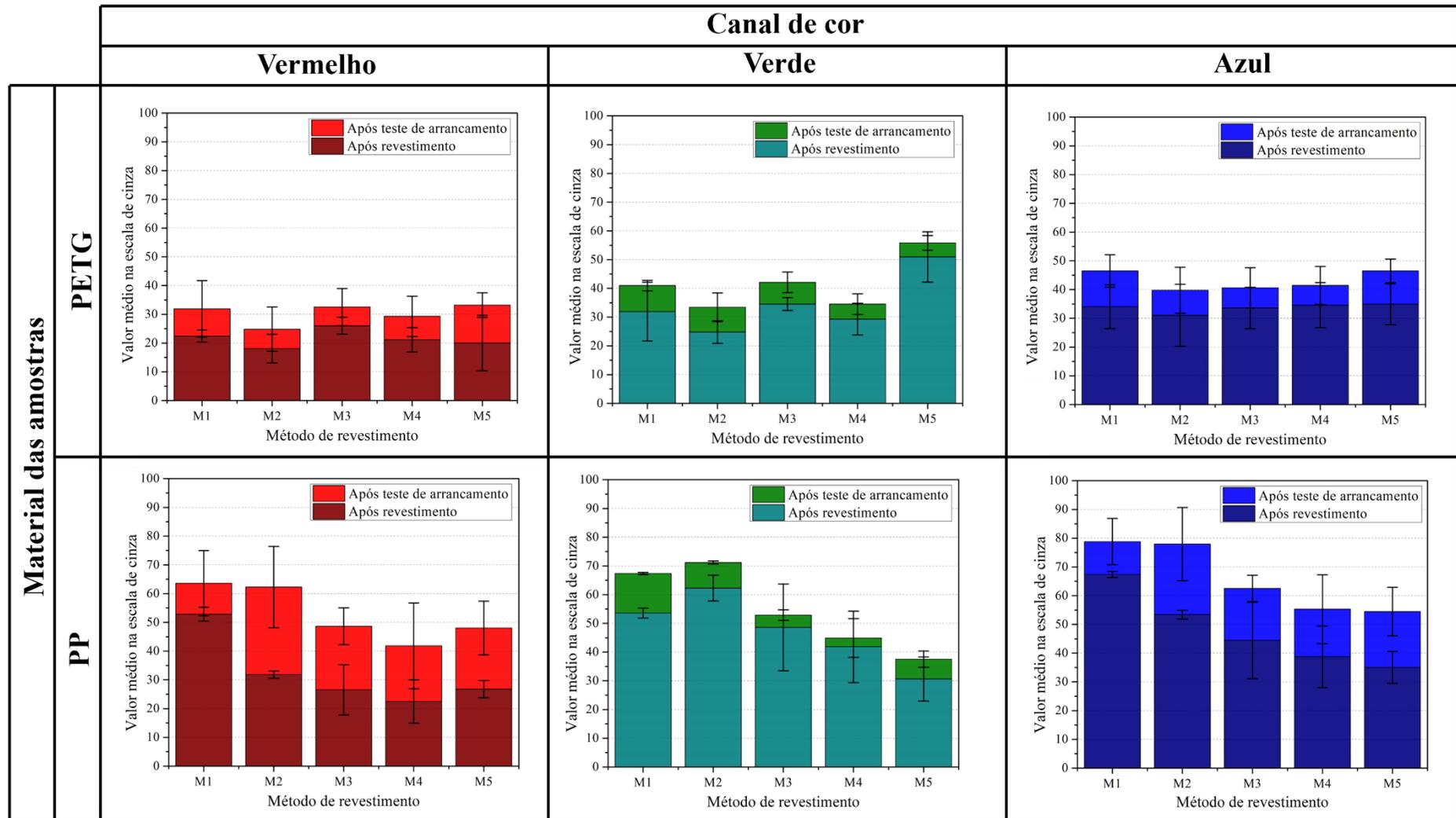
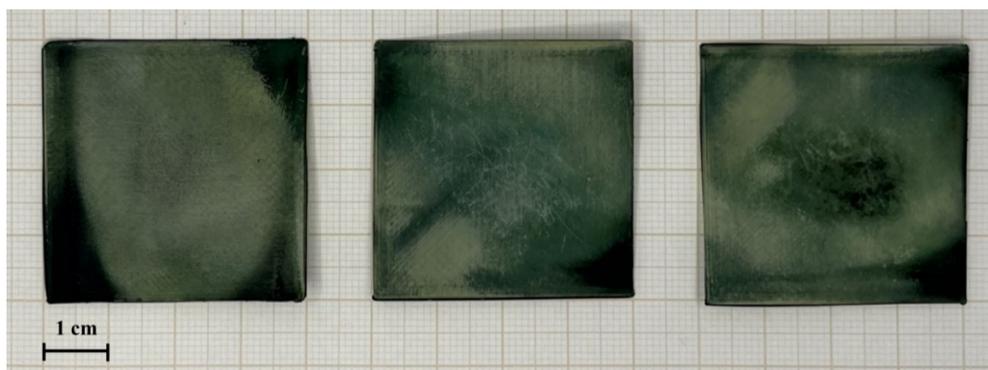


Figura 36 – Amostras de PP revestidas com PANi pelo método M1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, testes T de Student independentes ( $\alpha = 0,05$ ) foram utilizados para comparar as variações médias na escala de cinza de amostras de PP às de amostras de PETG. A partir dessas análises identificou-se que as médias de VR (valor-P = 0,003; estatística  $t = 4,117$ ), VG (valor-P = 0,028; estatística  $t = 2,638$ ) e VB (valor-P = 0,002; estatística  $t = 4,464$ ) para amostras de PETG são significativamente inferiores àsquelas de amostras de PP. Esse resultado indica que a adesão de PANi ao PETG é superior em comparação com o PETG.

#### 4.2.4. Considerações finais

Os métodos de revestimento propostos na seção 3.3.1.1. foram avaliados a partir de gravimetria, medidas de condutividade elétrica e colorimetria. Conforme citado anteriormente, foram estabelecidas comparações entre os métodos de revestimento (a partir de ANOVA, seguida por testes post-hoc de Tukey) e entre os materiais (utilizando testes T de Student).

A Tabela 16 resume os resultados obtidos a partir da comparação entre os métodos de revestimento. As melhores performances para cada resposta, para cada material, são destacadas. Em casos nos quais mais de dois métodos apresentaram respostas estatisticamente equivalentes, as duas maiores médias foram selecionadas e apresentadas em ordem decrescente em cada célula.

A partir dos resultados dessa análise é possível observar o destaque dos métodos M4 e M5. Especificamente, ao considerar a recorrência dos métodos como melhores respostas, M5 se destacou no revestimento de PETG, enquanto M4 se destacou no revestimento de PP. Esses métodos se diferenciam dos demais por seus regimes de agitação. Por um lado, no método M5 a agitação é desligada após as primeiras duas horas do processo de polimerização *in situ*. Já no método M4 é utilizado um dispositivo para controle de fluxo, que o torna menos turbulento. Esses resultados sugerem que a ausência ou controle do fluxo durante o tempo de polimerização pode favorecer a difusão, fixação e arranjo da PANi na superfície do substrato. Como consequência, maiores valores de condutividade podem ser atingidos. Além disso, os resultados de colorimetria, especialmente aqueles de amostras de PP, sugerem que esses métodos resultam em melhor adesão ao substrato.

Quanto à comparação entre ambos os materiais, análises gravimétricas revelaram que a variação mássica durante o revestimento (VMR) de amostras de PETG foi superior àquela de amostras de PP. Por outro lado, não houve diferença significativa nas médias de variação mássica durante o teste de arrancamento (VMT). Esses resultados corroboram com as análises apresentadas na seção 4.1., que corroboram para a hipótese de que o PETG é mais eficiente na incorporação mássica de PANi durante o processo de revestimento. Isso sugeriria que a condutividade elétrica de amostras de PETG seria superior à de amostras de PP. Todavia, as medidas de condutividade elétrica revelaram que não houve diferença entre as respostas de condutividade elétrica após o revestimento (CER) e após os testes de arrancamento (CET). Por fim, foi identificado que as médias de valor médio nas escalas de cinza no canal vermelho (VR), verde (VG) e azul (VB) para amostras de PETG são significativamente inferiores do que para amostras de PP. Esses resultados sugerem que a melhor adesão e molhabilidade de PANi em amostras de PETG em relação a amostras de PP.

Tomando como resultado identificados na caracterização de materiais e análise dos métodos de revestimento, o filamento de PETG foi selecionado para uso na seguinte etapa experimental juntamente com o método de revestimento M5.

Tabela 16 – Síntese dos resultados de comparação entre métodos de revestimento destacando métodos com melhor performance por resposta.

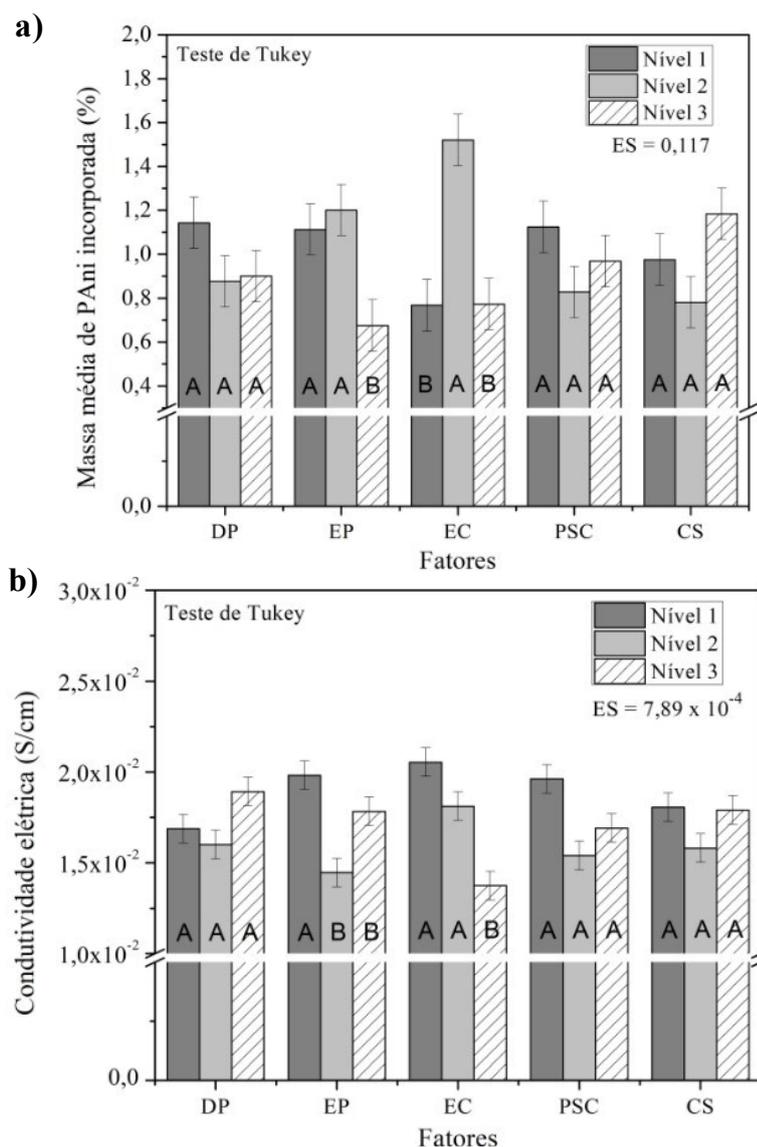
Resposta		Material do substrato	
		PETG	PP
Gravimetria	VMR	*	*
	VMT	M4 / <b>M5</b>	M5 / <b>M4</b>
Condutividade elétrica	CER	M3 / <b>M5</b>	<b>M4</b> / M5
	CET	<b>M5</b>	<b>M4</b>
Colorimetria	VR	*	<b>M4</b> / M5
	VG	*	<b>M4</b> / M5
	VB	*	*

\* Influência dos métodos de revestimento sobre a resposta não foi significativa

#### 4.3. INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE IMPRESSÃO SOBRE O REVESTIMENTO DE PEÇAS POROSAS

Os valores de massa de PANi incorporada (MI) e condutividade elétrica (CE) em amostras porosas revestidas no experimento de Taguchi foram avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA). Os valores médios de MI e CE, por fator e respectivos níveis, são apresentados na Figura 37. As letras nas barras do gráfico apresentam os resultados do teste post-hoc de Tukey. Para um mesmo fator, barras com as mesmas letras apresentam médias estatisticamente equivalentes.

Figura 37 – Resposta média de (a) MI e (b) CE para cada fator e seus respectivos níveis.



De acordo com as ANOVA, apresentadas nas Tabela 17 e 18, apenas a estratégia de preenchimento (EP) e a espessura da camada (EC) foram significativos (valor  $P < 0,05$ ) para as variações de MI e CE.

Dentre esses parâmetros, a EC foi o fator com maior contribuição sobre IM ( $F = 11,18$ ) e CE ( $F = 6,78$ ). Isso pode ser explicado pelo fato de que a diminuição da espessura da camada força o termoplástico extrudado contra as camadas depositadas. Como resultado, a secção transversal tradicionalmente cilíndrica de uma camada depositada torna-se mais oblonga. Este efeito leva a uma redução dos vazios (LOKESH *et al.*, 2022; RAMALHO *et al.*, 2023; SYRLYBAYEV *et al.*, 2021). Neste caso, isto é indesejável, pois a permeabilidade das amostras à PANi durante a polimerização *in situ* diminui. Por consequência, também há uma redução dos caminhos condutores na amostra revestida. Em contrapartida, à medida que a região entre *rasters* adjacentes diminui. Considerando a hipótese de deposição preferencial de PANi nessas espessura da camada aumenta, o efeito de degrau inerente ao

processo FFF se torna menos intenso (BODAGHI *et al.*, 2022; DEY; YODO, 2019). Como resultado, a densidade de vazios e depressões, grandes aumentos na EC podem levar à redução de IM e CE. Este efeito pode explicar a razão pela qual o nível intermédio (0,2 mm) foi identificado como o melhor para otimizar ambas as respostas.

Tabela 17 – ANOVA para a resposta de massa de PANi incorporada (MI).

Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para MI				
	Gl	SQ	V	F	P
CS	2	1,56	0,78	3,15	0,05
PSC	2	0,84	0,42	1,70	0,19
DP	2	0,77	0,38	1,55	0,22
EC	2	5,54	2,77	11,18	<b>0,00</b>
EP	2	3,53	1,76	7,12	<b>0,00</b>
Erro	43	10,65	0,25		
Total	53	22,89			

*Nota* Graus de liberdade (Gl), soma de quadrados (SQ), variância (V), F-valor (F), P-valor (P), contribuição percentual sobre a resposta (P(%)); camadas sólidas topo e base (CS); preenchimentos sólidos a cada (PSC); densidade de preenchimento (DP); espessura de camada (EC) e estratégia de preenchimento (EP).

Tabela 18 – ANOVA para a resposta de condutividade elétrica (CE).

Fator	ANOVA ( $\alpha = 95\%$ ) para CE				
	Gl	SQ	V	F	P
CS	2	0,20	0,10	0,89	0,42
PSC	2	0,54	0,27	2,40	0,10
DP	2	0,26	0,13	1,17	0,32
EC	2	1,52	0,76	6,78	<b>0,00</b>
EP	2	0,93	0,46	4,13	<b>0,02</b>
Erro	43	4,82	0,11		
Total	53	8,27			

*Nota* Graus de liberdade (Gl), soma de quadrados (SQ), variância (V), F-valor (F), P-valor (P), contribuição percentual sobre a resposta (P(%)); camadas sólidas topo e base (CS); preenchimentos sólidos a cada (PSC); densidade de preenchimento (DP); espessura de camada (EC) e estratégia de preenchimento (EP).

A influência da EP sobre ambas as respostas também foi significativa, embora ligeiramente inferior à da EC. Os padrões retilíneo e hexagonal foram identificados como os melhores níveis para o aprimoramento de MI. Esse resultado pode ser explicado em função da complexidade das porosidades inerentes ao padrão utilizado. Nesse tocante, o padrão retilíneo favorece a infiltração devido a sua porosidade uniforme e alinhamento regular. Como consequência, não há muitos espaços vazios entre as linhas de deposição, facilitando a infiltração do meio líquido. Em estruturas formadas a partir do preenchimento hexagonal, forma-se uma estrutura com porosidade mais complexa em relação ao padrão retilíneo. Dessa forma, a eficiência infiltração é mais dependente dos tamanhos de poros. Todavia, devido à regularidade dessa estrutura, a infiltração ainda é favorecida. Assim como em uma estrutura

hexagonal, o tamanho dos poros também influencia a eficiência de infiltração na estrutura giroide. Todavia, os padrões curvos e helicoidais criados por essa estratégia criam caminhos mais complexos para o meio líquido, afetando sua regularidade. Sendo assim, esses constituem um obstáculo à difusão do meio líquido para o interior das amostras durante a polimerização, o que explicaria o desempenho inferior desse padrão na incorporação mássica de PANi.

Quanto à CE, os padrões retilíneo e giroide foram identificados como os melhores níveis. Isso poderia ser atribuído ao padrão hexagonal gerar paredes internas nas amostras, o que inibe a criação de caminhos condutores ao longo das amostras revestidas. Como consequência, é possível que os caminhos condutores sejam maiores nas estruturas com padrão de preenchimento retilíneo e giroide, o que explicaria a maior condutividade elétrica observada para esses padrões. Com base nestes resultados, o padrão retilíneo foi selecionado como o melhor nível de EP considerando simultaneamente os desempenhos das respostas de MI e CE.

A influência de camadas sólidas topo e base (CS), densidade de preenchimento (DP) e preenchimentos sólidos a cada (PSC) sobre ambas as respostas não foi significativa. Nesses casos, os níveis que resultaram em maior aumento na médias de IM e EC foram selecionados como os melhores níveis. Como esperado, os melhores níveis foram aqueles que facilitaram a infiltração das amostras durante o processo de revestimento. Especificamente, a ausência de camadas sólidas na parte superior ou inferior, a ausência de preenchimentos sólidos por determinada quantidade de camadas e a densidade de preenchimento mínima favoreceram a difusão do meio líquido nas estruturas porosas. Como resultado, mais PANi é incorporada e, conseqüentemente, mais caminhos condutores são formados.

Com base nos resultados apresentados, foi elaborado um modelo de verificação para identificação dos melhores níveis, conforme apresentado na Tabela 19. Conforme citado anteriormente, os melhores níveis foram aqueles com maior recorrência para cada fator.

Tabela 19 – Melhores níveis por resposta e desenvolvimento do modelo de verificação.

Parâmetro (fator)	Resposta		Modelo de verificação (VM)
	MI	CE	
EP	Hexagonal ou <b>Retilíneo</b>	<b>Retilíneo</b> ou Giroide	Retilíneo
EC	<b>0,2</b>	<b>0,2</b> ou 0,1	0,2
PSC*	<b>0</b>	<b>0</b>	0
CS*	<b>0</b>	<b>0</b>	0
DP*	<b>20</b>	<b>20</b>	20

*Nota* Massa incorporada de PANi (MI); condutividade elétrica (CE), camadas sólidas topo e base (CS); preenchimentos sólidos a cada (PSC); densidade de preenchimento (DP); espessura de camada (EC) e estratégia de preenchimento (EP).

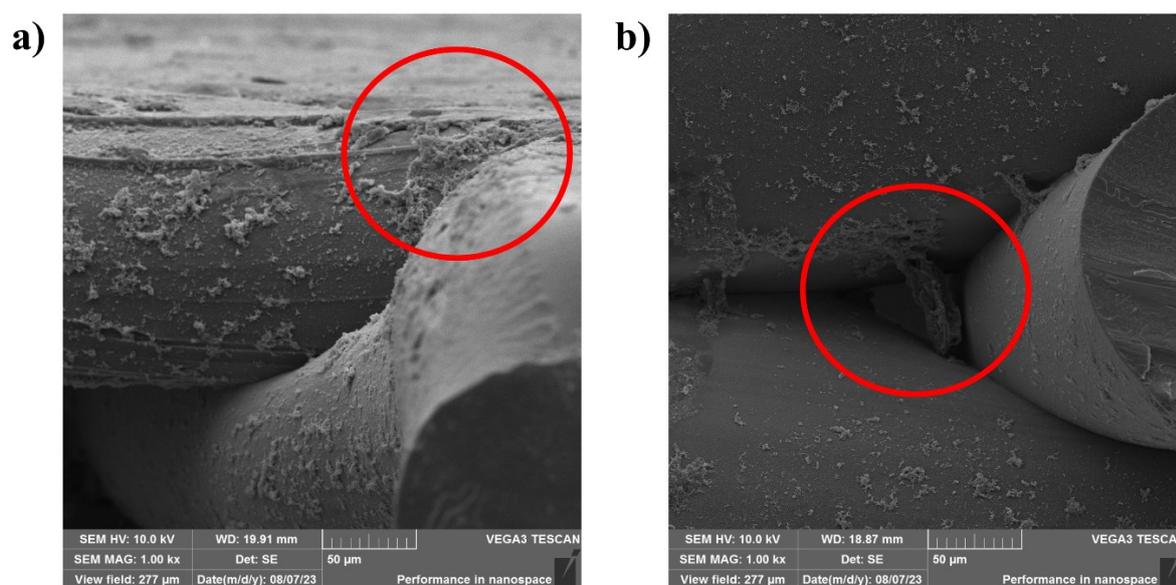
\*Fatores que não exerceram influência significativa sobre a resposta. O nível com maior grau de influência foi selecionado como o melhor nível;

#### 4.3.1. Análise morfológico de estruturas porosas

As micrografias de amostras com estrutura porosa de PETG revestidas pelo método M5 podem ser vistas na Figura 38. Ambas as imagens confirmam que existe uma distribuição desigual de PANi tanto na superfície (Figura 38a) como nas regiões centrais (Figura 38b) da amostra. Este resultado confirma as hipóteses estabelecidas pelas medições de goniometria e rugosidade da superfície, que apontavam para essa possibilidade.

É possível observar também, em ambas as imagens, a possibilidade de haver uma deposição preferencial na interface entre os filamentos. Essa constatação segue a tendência observada na análise morfológica de amostras densas (seção 4.1.4.). Tal como nesta instância, as regiões de interface entre filamentos atuam como um ponto de ancoramento para os oligômeros formados no início do processo de polimerização *in situ*. Com o passar do tempo de polimerização, isso teria resultado maior deposição de moléculas nessas regiões e na formação de estruturas supramoleculares de PANi relativamente grandes nessas regiões, que não são removidas após a lavagem.

Figura 38 – Micrografias de MEV da secção transversal de amostra porosa de PETG revestida com PANi fraturada. Detalhes apresentam as regiões (a) superficial e (b) central da secção transversal.



#### 4.3.2. Considerações finais

Nessa etapa, amostras porosas foram revestidas e avaliadas quanto à influência de parâmetros de impressão com o objetivo de verificar quais níveis dentre esses parâmetros melhoram/influenciam as respostas de massa de PANi incorporada à amostra (MI) e condutividade elétrica (CE) das peças resultantes. A partir dessa análise, foi montado o modelo de verificação apresentado na Tabela 18.

Foi identificado que apenas a estratégia de preenchimento (EP) e a espessura de camada (EC) influenciam as respostas de MI e CE. O nível intermediário de EC (0,2 mm) levou à melhor resposta.

Esse resultado foi atribuído ao equilíbrio entre os efeitos de redução e aumento de EC. Por um lado, a redução leva a uma menor densidade de vazios que, por sua vez, compromete a permeabilidade das amostras porosas. Por outro lado, o aumento resulta em uma diminuição de rugosidade, devido à redução no número de regiões de interface entre *rasters*. Seguindo a hipótese de que essas regiões atuam como regiões de ancoramento para a PANi durante o revestimento, isso levaria a uma redução das respostas avaliadas.

Quanto à EP, os padrões hexagonal e retilíneo levaram ao melhoramento de MI. Por outro, os padrões retilíneo e giroide geraram bons resultados de CE. A organização dessas estruturas afeta a maneira pela qual a PANi se difunde e se distribui no interior das amostras. Devido à sua capacidade de melhorar ambas as respostas simultaneamente, o padrão retilíneo foi definido como melhor nível.

Os demais parâmetros avaliados – cuja influência sobre as respostas não foi significativa – seguiram a tendência de os melhores níveis serem aqueles que favorecem a difusão de PANi para o interior da amostra. Sendo assim, os melhores níveis de camadas sólidas topo e base (CS), densidade de preenchimento (DP) e preenchimentos sólidos a cada (PSC) foram os menores níveis (0, 20% e 0, respectivamente).

A morfologia de amostras porosas também foi analisada. Os resultados apontaram que as amostras porosas seguiram a tendência observada em amostras densas. Nesse tocante, foi observada a distribuição não uniforme de PANi na superfície, com deposição preferencial nas interfaces entre *rasters*. Nessas regiões foi observada a presença de segmentos contínuos, similares àqueles observados em amostras densas de PETG (Figura 38). Esse é um efeito desejado visto que essas estruturas estabelecem caminhos condutores inter e intra-camadas.

#### 4.4. ESTUDO DE VIABILIDADE TECNOLÓGICA DE PEÇAS IMPRESSAS REVESTIDAS

##### 4.4.1. Sensor de gás

Os sensores baseados em PANi convertem a interação química em um sinal elétrico. No caso de exposição a vapor de amônia ( $\text{NH}_3$ ) ocorre a desprotonação dos átomos de nitrogênio na cadeia de PANi e desaparecimento dos portadores de carga (polarons). Como consequência desse processo, ocorre um aumento da resistividade elétrica. Esse é um processo reversível. Sendo assim, perante condições adequadas, a protonação da PANi pode ocorrer, fazendo com que a resistividade diminua novamente (MATTOSO, 1996; SENGUPTA; ADHIKARI, 2007; WONG *et al.*, 2020).

Baseado nesse princípio, a resposta de sensores à base de PANi é monitorada a partir da variação de resistividade em função do tempo. A resposta relativa do sensor, chamada sensibilidade ( $R/R_0$ ), pode ser avaliada a partir da razão entre a resistência da amostra exposta ao gás de estudo ( $R$ ) e a resistência inicial da amostra exposta ao ar ( $R_0$ ). Outra resposta importante é a resistência máxima alcançada pelo sensor químico ( $R_M$ ). A curva de  $R/R_0$  de amostras porosas de PETG revestidas com PANi pode ser

observada na Figura 39. Ademais, os valores de  $R_0$ ,  $R_M$  e o valor máximo de sensibilidade ( $R_M/R_0$ ), podem ser apresentados na Tabela 20.

Figura 39 – Curvas de sensibilidade ( $R/R_0$ ) a vapor de amônia em função do tempo de ensaio para amostras de PETG com e sem revestimento de PANi.

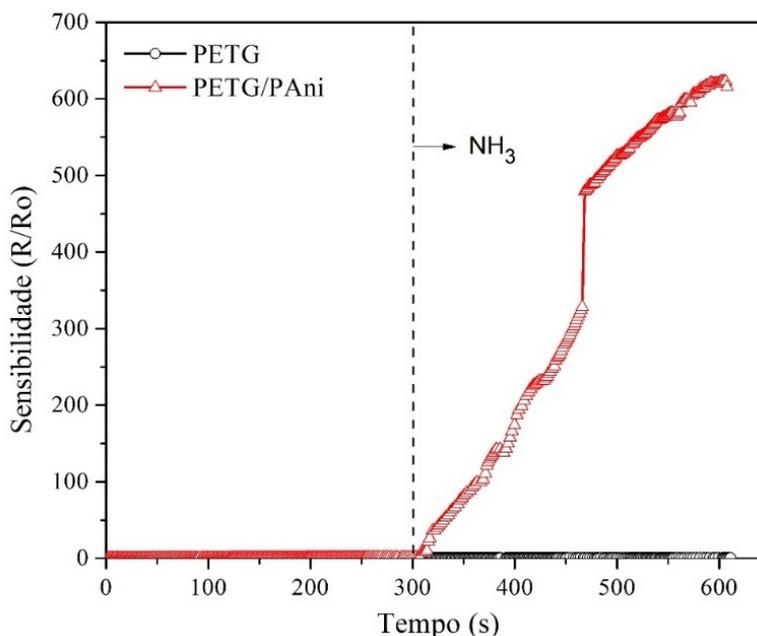


Tabela 20 – Principais resposta de amostras de PETG com e sem revestimento de PANi durante ensaios de sensibilidade à detecção de vapor de amônia.

Amostra	$R_0$ ( $\Omega$ )	$R_M$ ( $\Omega$ )	$R_M/R_0$
PETG	$2,15 \times 10^9$	$2,38 \times 10^9$	1,11
PETG/PAni	$7,46 \times 10^5$	$4,65 \times 10^8$	622,70

Conforme discutido na seção 3.4.8.1, durante os primeiros 300 segundos do ensaio a corrente elétrica se estabiliza. Durante esse período, a resistência medida também se estabiliza, gerando o valor de  $R_0$ . Após 300 s, o vapor de  $NH_3$  é liberado. Nesse instante, pode-se observar pela Figura 39 que as amostras de PETG, sem e com revestimento de PANi, apresentam comportamentos distintos. Enquanto na amostra sem revestimento não há variação significativa de resistência, há um aumento imediato na resistência de amostras revestidas. Dessa forma, pode-se atribuir ao revestimento de PANi a detecção imediata do vapor de amônia liberado. De fato, nota-se pela Tabela 20 que houve um aumento de 622,7 vezes na resistência da amostra revestidas durante os 300 segundos seguintes à liberação de vapor de  $NH_3$  enquanto a sensibilidade máxima da amostra sem revestimento foi de apenas 1,11.

Wong *et al.* (2020) relatam os estudos nos quais sensores químico-resistivos com polímero condutores foram avaliados. Dentre os estudos relatados, destaca-se o estudo de Sengupta e Adhikari (2007), no qual foram avaliados filmes de PANi dopados com HCl. Nesse estudo, sensibilidade máxima

de 10,08 foi alcançada a temperatura ambiente e concentração de vapor de  $\text{NH}_3$  de 100 ppm. Com base nesses resultados, pode-se afirmar que os resultados apresentados pelas amostras de PETG com revestimento de PANi são suficientes para detecção eficaz de vapor de  $\text{NH}_3$ .

Por outro lado, a eficiência de detecção – isto é, a determinação do limite de detecção – das amostras apresentadas nesse estudo ainda não foi avaliada. Isso pode ser atribuído a algumas limitações associadas, principalmente, ao equipamento disponível. De modo a determinar a concentração de  $\text{NH}_3$ , um sistema para vaporização completa do gás antes de sua liberação na câmara de ensaio seria necessária. Ademais, devido ao uso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  líquido como precursor do vapor, a concentração de  $\text{NH}_3$  no meio da análise é instável e desconhecida ao longo do ensaio. Deve-se destacar que valores menores de sensibilidade seriam encontrados mediante uso de concentrações mais baixas de  $\text{NH}_3$ . Quanto a isso, valores de sensibilidade comumente relatados na literatura para sistemas com PANi estão na faixa de 1 a 20 (BEYGISANGCHIN *et al.*, 2021; FRATODDI *et al.*, 2015; WONG *et al.*, 2020).

Além das propriedades intrínsecas à PANi na superfície, a resposta à detecção do vapor de amônia pode ser atribuída a outros fatores. Por exemplo, a presença de uma estrutura porosa pode ter contribuído para o aumento da sensibilidade. Em seus estudos sobre estruturas eletrofiadas de poli(metilmacrilato) (PMMA) com revestimento de PANi via polimerização *in situ* de Ani, Jaime (2020) identificou que a sensibilidade de membranas porosas foi duas ordens de grandeza maior do que aquela de membranas densas. Resultados similares foram relatados por Guaricela (2023) e Virji *et al.*, (2004).

Outro aspecto observado foi o tempo de recuperação. Esse termo digna o tempo necessário para que a protonação ocorra após a remoção do vapor de  $\text{NH}_3$  e a amostra retorne à sua resistência padrão. Para sistemas químico-resistivos à base de PANi para detecção de  $\text{NH}_3$ , o tempo necessário para que a protonação ocorra após a remoção do vapor de  $\text{NH}_3$  – denominado tempo de recuperação – tipicamente varia entre 1 e 10 minutos (WONG *et al.*, 2020). Todavia, para os ensaios realizados neste estudo, o tempo de recuperação não foi identificado, uma vez que após a exposição, não houve alteração significativa da resistividade, mesmo após uma hora de ensaio.

Um dos fatores que pode ter contribuído para a não detecção do tempo de recuperação é a concentração elevada de  $\text{NH}_3$ . Estudos relatados na literatura avaliam concentrações de  $\text{NH}_3$  entre 1 e 1000 ppm (WONG *et al.*, 2020), valores muito inferiores à quantidade utilizada nesse estudo, onde 1 mL do precursor de  $\text{NH}_3$  foi utilizado. Nesse contexto, é possível que esse volume de  $\text{NH}_4\text{OH}$  tenha levado à saturação de  $\text{NH}_3$  na câmara de análise. Essa hipótese é apoiada pelos valores de sensibilidade elevados em relação a literatura. O segundo fator a ser considerado é a porosidade das amostras avaliadas. Além da macroporosidade associada aos parâmetros de impressão do modelo de verificação, as amostras ensaiadas apresentam também microporosidades intrínsecas ao processo FFF. É possível que a  $\text{NH}_3$  presente no meio tenha se difundido para o interior das amostras, prolongando o tempo de recuperação para além do limite de detecção no experimento. Como citado anteriormente, o controle de

concentração de  $\text{NH}_3$  durante os ensaios é necessário para aferir o tempo de recuperação do sistema proposto nesse estudo com precisão.

#### 4.4.2. Blindagem eletromagnética

A blindagem eletromagnética foi avaliada por dois parâmetros principais: a eficiência de blindagem (EMI SE) e a perda por reflexão (RL). A EMI SE avalia o desempenho do material em atenuar ou bloquear campos eletromagnéticos. EMI SE considera a contribuição dos mecanismos de reflexão e absorção. Sendo assim, esse parâmetro é comumente desmembrado em suas frações de blindagem por reflexão (SEr) e por absorção (SEa). Já RL avalia a redução na intensidade das ondas eletromagnéticas refletidas pelo material.

Os valores de RL e SE de amostras com e sem revestimento de PANi são apresentados nas Figuras 40 e 41, respectivamente. Ambos os parâmetros foram avaliados a partir de uma varredura nas bandas de absorção X (8–12 GHz) e Ku (12–18 GHz). Devido a sua menor suscetibilidade a interferência por fenômenos meteorológicos, a banda X é mais usada em aplicações militares e científicas enquanto a banda Ku é mais comum em comunicações comerciais, como televisão e internet (CELOZZI *et al.*, 2023).

Pode-se observar pela Figura 40 que ao longo de toda a faixa de varredura, o valor de RL de amostras com e sem revestimento foram inferiores a -10 dB. Esse é um resultado desejável, tendo em vista que um bom material absorvente de micro-ondas deve apresentar um valor mínimo de RL inferior a -10 dB (mais de 90% de atenuação) em uma ampla largura de banda de absorção (SCHMITZ *et al.*, 2023). Para aplicações comerciais, contudo, é desejado um valor de blindagem eletromagnética de pelo menos -20 dB, o que corresponde a uma porcentagem de atenuação de 99% (JANDA *et al.*, 2005; KUESTER *et al.*, 2016).

A resposta de RL de amostras com revestimento de PANi foi semelhante àquele de amostras sem revestimento em todas as frequências da faixa de varredura. Sendo assim, a resposta de RL destacada anteriormente não podem ser atribuídas ao revestimento de PANi, mas a outros fatores. Segundo Schnabel (2014), um desses fatores é a interação das ondas eletromagnéticas com os dipolos presentes no PETG, um polímero polar. De acordo com o autor, em frequências suficientemente elevadas, os dipolos presentes na molécula podem não retornar à sua posição original durante a alternância do campo, resultando assim na absorção de energia. Comportamentos similares são observados em outros materiais polares, como PLA e PVDF (SCHMITZ *et al.*, 2023).

Outro fator que pode corroborar para esse resultado é a estrutura multicamadas e porosa inerente ao processo FFF. A literatura relata que a porosidade resulta em desfasamento de impedâncias que leva à ocorrência de múltiplos incidentes de reflexão e dispersão múltiplas da onda eletromagnética no interior do absorvedor (BACHIR; ABDECHAFIK; MECHELI, 2016; CHEN *et al.*, 2017; PANG *et al.*, 2021; SCHMITZ *et al.*, 2023; SONG *et al.*, 2020). Dessa forma, a atenuação de ondas

eletromagnéticas pode ser mais intensa nessas estruturas em comparação a amostras densas ou de camada única.

Figura 40 – Curva de perda por reflexão em função das frequências das bandas X e Ku para amostras porosas de PETG com e sem revestimento de PANi.

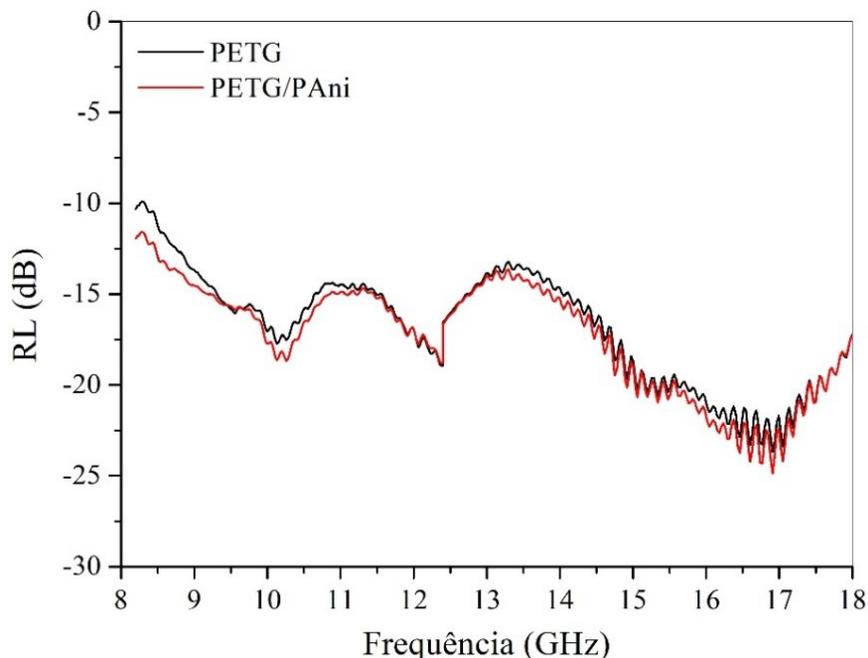
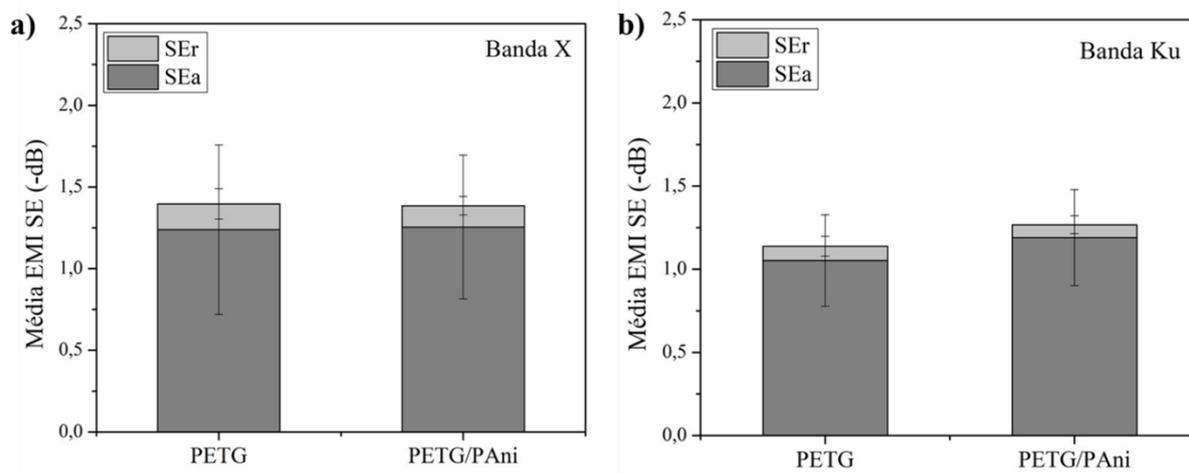


Figura 41 – Eficiência de blindagem eletromagnética de amostras porosas de PETG com e sem revestimento de PANi pelos mecanismos de absorção e reflexão nas faixas de frequência das bandas (a) X e (b) Ku.



Assim como para RL, não houve influência significativa do revestimento de PANi sobre as respostas de EMI SE. Todavia, pode-se observar que tanto SEa quanto SEr apresentaram valores inferiores -2 dB, distantes do critério mínimo de performance de -10 dB. Esse resultado sugere que o principal mecanismo responsável pelo desempenho de blindagem do material é a reflexão. Embora a

reflexão seja um aspeto importante da blindagem, um material de blindagem completo deve também absorver e/ou transmitir eficazmente um mínimo de energia eletromagnética (PENG; QIN, 2021).

Outro aspecto a ser observado nas respostas de EMI SE é a predominância do mecanismo de blindagem por absorção (SEa) em relação ao mecanismo de reflexão (SEr). Um dos fatores que justifica esse comportamento é a dependência da blindagem por reflexão da condutividade elétrica. Esse mecanismo tem maior influência em materiais com maiores valores de condutividade elétrica ( $10^4$  a  $10^6$  S/cm), como metais. Já o mecanismo de blindagem por absorção é atribuído à interação da onda com os dipolos elétricos e magnéticos do material. Por esse motivo, no caso de polímeros condutores, a maior parte da eficiência de blindagem ocorre pelo mecanismo de absorção, pois a onda eletromagnética irá interagir com as partículas condutoras (SACHDEV *et al.*, 2013; TONG, 2009).

#### 4.4.3. Propriedades viscoelásticas

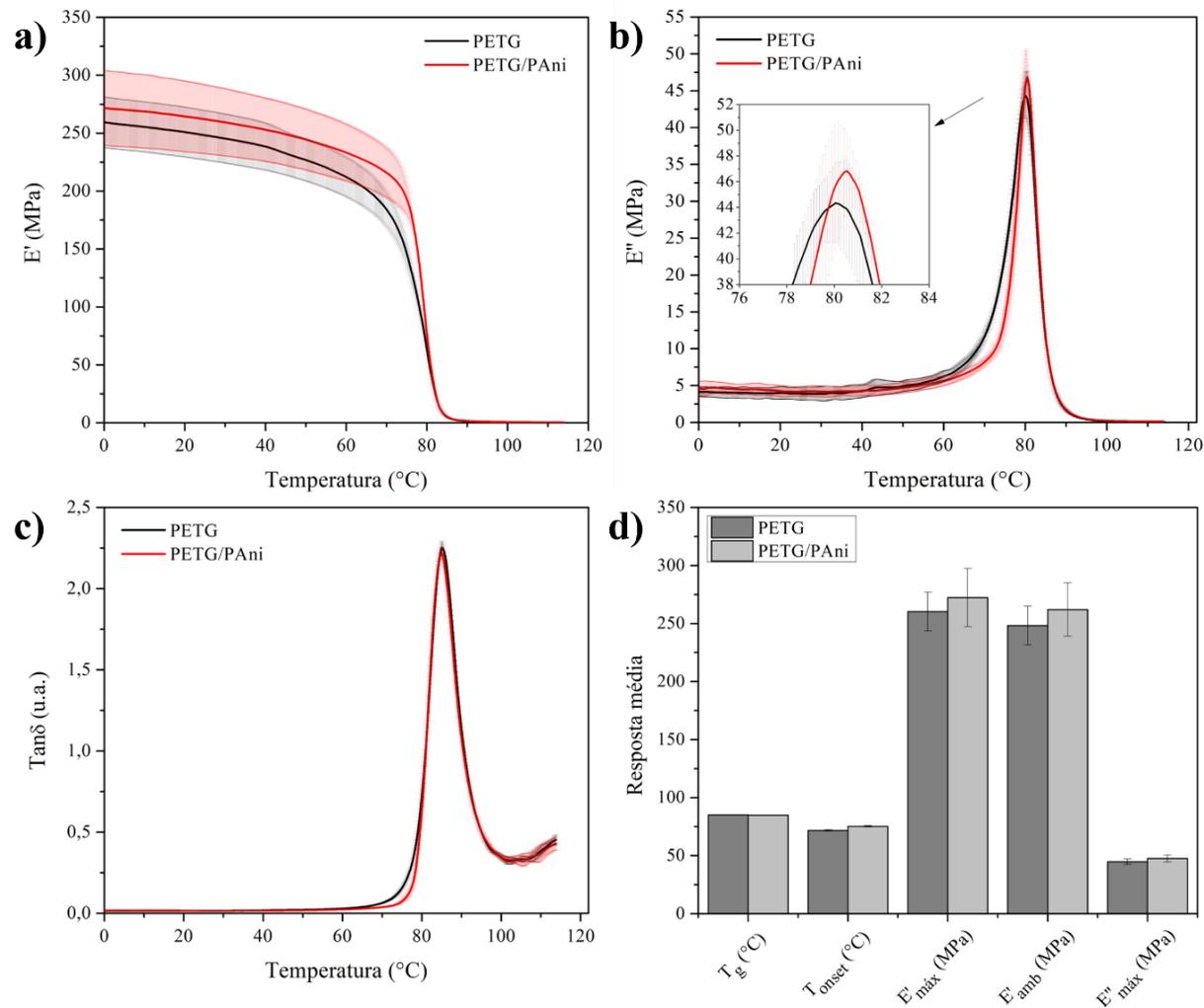
As curvas de DMA das amostras de PETG com e sem revestimento são apresentadas na Figura 42. À medida que a temperatura aumenta, verifica-se uma diminuição constante do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e um aumento do módulo de perda ( $E''$ ) para ambas as amostras, indicando uma perda de rigidez associada ao aumento da mobilidade molecular. A cerca de  $75^\circ\text{C}$ , a diminuição de  $E'$  e o aumento de  $E''$  são rapidamente acelerados. A temperatura na qual isto acontece ( $T_{\text{onset}}$ ) é maior para as amostras revestidas com PANi (teste T de Student pareado; valor-P = 0,001; estatística  $t = 5,820$ ). Esse resultado indica que um pequeno aumento da estabilidade térmica associado à incorporação de PANi.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é então observada próxima a  $80^\circ\text{C}$  para ambos os materiais, uma vez que a razão entre  $E'$  e  $E''$  – também conhecida como  $\tan\delta$  ou fator de amortecimento – atinge o seu valor máximo. Este valor coincide com o intervalo de  $75$  a  $90^\circ\text{C}$  identificado na literatura (HOLCOMB *et al.*, 2022; SHI *et al.*, 2020; SUBBARAO *et al.*, 2021). Deve-se destacar que no caso de peças fabricadas por FFF, os fatores que influenciam a adesão entre camadas (por exemplo, a espessura da camada), bem como os aditivos presentes nos filamentos, podem influenciar o comportamento mecânico dinâmico (SUBBARAO *et al.*, 2021). Dito isso, não foi identificada diferença significativa na  $T_g$  de amostras com e sem revestimento de PANi (teste T de Student pareado; valor-P = 0,139; estatística  $t = 1,844$ ).

Wei *et al.* (1992) realizaram DMA em filmes de PANi dopadas com HCl. Os autores identificaram que o dopante HCl e uma pequena quantidade de humidade são evaporados no intervalo de temperatura de  $80$  a  $170^\circ\text{C}$ , o que deverá aumentar  $E'$ . Também foi relatado que a  $T_g$  da PANi ocorre em torno de  $275^\circ\text{C}$  (HAN *et al.*, 2001; WEI *et al.*, 1992). A ausência de picos às temperaturas em questão aponta influência mínima da PANi no comportamento viscoelástico após o revestimento. Essa hipótese é reforçada pelo fato de que os valores de  $E'$  à temperatura ambiente (teste T de Student pareado; valor-P = 0,481; estatística  $t = 0,751$ ), tal qual os valores máximos de  $E'$  (teste T de Student

pareado; valor-P = 0,555; estatística t = 0,624) e  $E''$  (teste T de Student pareado; valor-P = 0,300; estatística t = 1,133), foram equivalentes estatisticamente para amostras com e sem revestimento.

Figura 42 – Curvas de (a)  $E'$ , (b)  $E''$ , (c)  $\tan\delta$ , e (d) principais parâmetros de DMA de amostras de PETG com e sem revestimento de PANi.



Estes resultados estão de acordo com resultados de gravimetria, nos quais identificou-se que a massa de PANi incorporada não é suficiente para afetar fortemente as propriedades mecânicas dinâmicas do substrato de PETG.

#### 4.4.4. Considerações finais

Nas etapas anteriores, os fatores que influenciam o processo de revestimento – material de base, método de revestimento e parâmetros de impressão – foram investigados. A partir das saídas dessas etapas, foi verificada a viabilidade tecnológica envolvendo o uso de peças produzidas por FFF revestidas via polimerização *in situ* de Ani. Em específico, foram avaliadas a aplicação das peças como sensores de gás e elementos de blindagem eletromagnética. Por fim, foi avaliado o impacto desse pós-

tratamento sobre as propriedades dinâmico mecânicas das peças. As principais conclusões obtidas a partir do estudo de viabilidade tecnológica são sintetizadas no Quadro X.

Os estudos de sensibilidade a vapor de amônia (NH<sub>3</sub>) apontaram que as peças desenvolvidas são eficazes na detecção desse gás. De fato, foi observado um aumento instantâneo de duas ordens de grandeza na resistividade dos componentes após exposição ao gás. Todavia, alguns fatores não foram identificados devido à falta de controle sobre a concentração do gás de análise na câmara de ensaio. Nesse tocante, não foram identificados o limite de detecção e tempo de recuperação dos componentes. Ademais, resta investigar a eficiência desses componentes na detecção de outros gases aos quais a PANi é sensível. Alguns desses foram investigados em outros estudos (WONG *et al.*, 2020).

Quanto a aplicações de blindagem eletromagnética, identificou-se que não houve influência significativa do revestimento de PANi sobre as perdas por reflexão (RL) ou sobre as eficiências de blindagem eletromagnética por absorção (SEa) e reflexão (SEr). Ainda sim, identificou-se que os valores de RL são inferiores a -10 dB (90% de atenuação) ao longo das bandas de frequência X e Ku. Esse resultado foi atribuído à interação das ondas eletromagnéticas com os dipolos presentes no PETG e à estrutura porosa e multicamadas inerentes ao processo FFF. Já os valores de SEa e SEr foram inferiores a -2B ao longo das bandas X e Ku. Dessa forma, foi determinado que o principal mecanismo de blindagem dos componentes revestidos é a reflexão.

Por fim, os resultados de DMA identificam que dentre os principais parâmetros dinâmico-mecânicos, apenas o T<sub>onset</sub> de tanδ é afetados significativamente pelo revestimento de PANi. Esse resultado indica que o recobrimento com PANi pode aumentar sutilmente a estabilidade térmica dos componentes revestidos.

Quadro 6 – Síntese das principais conclusões obtidas a partir do estudo de viabilidade tecnológica de peças impressas revestidas com PANi.

<b>Sensibilidade química a vapor de NH<sub>3</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peças revestidas são eficazes na detecção de vapor de NH<sub>3</sub>;</li> <li>• Limite de detecção e tempo de recuperação ainda precisam ser investigados;</li> <li>• Eficiência de detecção em outros sistemas precisa ser avaliada.</li> </ul>
<b>Blindagem eletromagnética</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não houve influência significativa do revestimento de PANi sobre RL, SEa ou SEr.</li> </ul>
<b>Propriedades viscoelásticas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apenas o T<sub>onset</sub> de tanδ foi afetado pelo revestimento, indicando aumento sutil de estabilidade térmica;</li> <li>• Revestimento exerce influência mínima sobre propriedades viscoelásticas.</li> </ul>

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1. CONCLUSÕES

A combinação da liberdade de fabricação do processo FFF com o potencial tecnológico da PANi pode ser a chave para desbloquear novas aplicações. Estudos dedicados à incorporação de PANi a matéria-prima dos processos de MA baseados na extrusão relataram dificuldades em alcançar a precisão dimensional e a estabilidade do extrudado.

Neste trabalho, foi avaliada uma abordagem diferente, mas inovadora, no que diz respeito à combinação de FFF e PANi. Especificamente, verificou-se a utilização da polimerização oxidativa *in situ* de Ani como pós-tratamento funcional para superar os desafios mencionados.

Os resultados encontrados nesta pesquisa apontam para descobertas promissoras no contexto no pós-tratamento de componentes em FFF. Destaca-se que a análise de amostras densas apontou que mesmo com teores de PANi de 0,1 wt%, a condutividade elétrica das peças FFF revestidas foi comparável àquela relatada em estudos onde até 2% de PANi foi incorporado ao filamento (WIBOWO *et al.*, 2020). Além disso, verificou-se por análises de TGA e DMA que a influência do revestimento sobre as propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas da matéria-prima é mínima. Embora as condutividades elétricas alcançadas ainda sejam baixas em comparação com a PANi pura, esses resultados indicam que o uso da polimerização *in situ* da PANi pode permitir uma superfície eletroativa, mantendo as propriedades da matéria-prima e a geometria das peças FFF.

Os resultados desse estudo também apontam para um avanço na compreensão sobre os mecanismos de adesão de PANi ao substrato. Em estudos como os de Laslau *et al.* (2009) e de Shishov, Moshnikov e Sapurina (2013), a influência dos parâmetros de polimerização *in situ* sobre a morfologia e formação de filmes de PANi foi avaliada. Nesse contexto, a influência do substrato e de uma estrutura porosa sobre esse processo são contribuições deste trabalho ao estado-da-arte sobre essa temática.

O processo FFF destaca-se pela vasta gama de parâmetros de impressão disponíveis. Estes parâmetros podem ser combinados em configurações virtualmente ilimitadas. No estudo paramétrico efetuado neste trabalho, observou-se que é necessária uma abordagem sistemática na avaliação das propriedades das estruturas porosas, uma vez que a variação de um parâmetro pode ter fortes efeitos nas respostas analisadas.

Considerando o conjunto de parâmetros analisados neste estudo, a estratégia de preenchimento e a espessura da camada foram os únicos parâmetros que exerceram influência significativa na massa incorporada de PANi e na condutividade elétrica das peças porosas revestidas. Todavia, a natureza sistemática da correlação parâmetros de impressão e propriedades aponta a otimização do procedimento abordado neste estudo passa pela demanda de que outros parâmetros de impressão sejam avaliados e novos modelos de verificação desenvolvidos.

Por fim, comprovou-se que as peças produzidas adquiriram novas funcionalidades. Nesse sentido, foi comprovada a eficácia dessas peças na detecção de vapor de  $\text{NH}_3$ . Embora a eficiência dos sistemas ainda deva ser avaliada, esse resultado atesta a possibilidade de detecção de outros gases e reagentes potencialmente nocivos à saúde. Esse resultado sugere que, mediante devida aprimoração, a abordagem contemplada nesta pesquisa poderá conduzir ao desenvolvimento de novas tecnologias nos domínios da robótica maleável, biologia, química, energia, dentre outras inúmeras aplicações. Sendo assim, o desenvolvimento dessa tecnologia pode representar a chave para uma nova era da manufatura aditiva, abrindo portas para inserção dessa em uma gama ainda maior de aplicações.

## 5.2. REVISÃO DE OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O Quadro 5 apresenta uma revisão dos objetivos específicos e como esses foram atendidos por esse estudo.

Quadro 7 – Revisão dos objetivos específicos e síntese de como esses foram atendidos por este estudo.

Objetivos específicos	Resultados
Analisar os parâmetros de polimerização e configurações de sistema para obter revestimento de PANi com propriedades adequadas.	Um estudo prático foi conduzido para selecionar o melhor filamento e método de revestimento para otimizar o revestimento com PANi em termos da incorporação mássica de PANi e condutividade elétrica das peças produzidas. Esse estudo, combinou na identificação do PETG como melhor substrato e destacou o papel do regime de agitação sobre as propriedades do revestimento.
Investigar o efeito do revestimento de PANi sobre as propriedades térmicas, químicas, elétricas e dinâmico-mecânicas das peças produzidas.	A partir das análises conduzidas, os efeitos do revestimento de PANi sobre as propriedades de peças densas e porosas foram identificados.  O processo de revestimento levou a agregação de PANi em seu estado condutor (sal de esmeraldina) à superfície das peças revestidas. Identificou-se que esse procedimento resultou em peças com superfície eletroativa, sem que fosse afetada a estabilidade dimensional e térmica das peças impressas.
Avaliar a adesão do revestimento de PANi nas superfícies dos componentes produzidos por FFF.	A adesão de PANi aos substratos foi avaliada indiretamente por meio de testes de adesão, combinados às técnicas de gravimetria e colorimetria. Em combinação às técnicas de goniometria, perfilometria e microscopia eletrônica de varredura, foi possível identificar como a natureza química dos substratos e a topografia de amostras impressas influenciaram a adesão de PANi às superfícies dessas.
Continua	

<p>Quadro 5 – Revisão dos objetivos específicos e síntese de como esses foram atendidos por este estudo.</p> <p>Continuação</p>	
<p>Produzir peças impressas com variações de parâmetros de processo para a obtenção de diferentes estruturas tridimensionais porosas e condutoras de eletricidade.</p>	<p>Foi conduzido um estudo prático quanto à influência de parâmetros de impressão sobre a infiltração de amostras porosas.</p> <p>A partir desse, foram identificados os melhores níveis de cada fator, culminando na elaboração de um modelo de verificação. Essa metodologia pode ser replicada em estudos paramétricos semelhantes, envolvendo novos parâmetros e materiais.</p>
<p>Avaliar a eficácia das peças produzidas em desempenhar funcionalidades associadas a diferentes aplicações tecnológicas.</p>	<p>A performance de amostras porosas revestidas foi avaliada na detecção de vapor de amônia e em eficiência de blindagem magnética.</p> <p>A partir dessas análises identificou-se a viabilidade tecnológica do método de revestimento proposto. Ainda sim, aprimoramentos na técnica devem ser conduzidos para aumentar a eficiência de peças revestidas nessas aplicações.</p>

### 5.3. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para trabalhos futuros abrangem:

- a) Avaliar a influência de outros parâmetros de polimerização *in situ* como, por exemplo, a concentração de Ani, tempo de polimerização, temperatura do meio reacional, agentes oxidantes utilizados e razão oxidante/monômero. A compreensão desses fatores pode fornecer maior compreensão sobre o controle da morfologia, distribuição e organização da PANi na superfície dos substratos, levando a uma otimização das propriedades finais das peças revestidas;
- b) A partir do aumento do catálogo de filamentos disponíveis comercialmente, avaliar a eficiência do método de revestimento por polimerização *in situ* para diferentes materiais;
- c) Tendo em vista a influência da topologia e natureza química da superfície sobre a adesão da PANi a superfície das amostras, a utilização de tratamentos adicionais para preparar a superfície de peças FFF para o processo de revestimento deveria ser investigada;
- d) Investigar a utilização de pós-tratamentos adicionais para garantir a retenção do revestimento de PANi por períodos de tempo maiores ou mesmo agregar mais funcionalidades à superfície de peças impressas;
- e) Explorar métodos de revestimento via polimerização *in situ* que envolvam elementos químicos menos nocivos ao meio ambiente e à saúde dos usuários que desejam utilizar a técnica;

- f) Efetuar estudos paramétricos que abranjam outros parâmetros de impressão visando o desenvolvimento de novos modelos de verificação;
- g) Avaliar a eficiência das peças revestidas pelo método de polimerização *in situ* de Ani na detecção de vapor de NH<sub>3</sub>. Além disso outros gases de interesse comprovadamente sensíveis à PANi como, por exemplo, ácido clorídrico (HCl), hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>) e metanol (CH<sub>3</sub>OH) e vapor de trietilamina (TEA) (JI; LI; YANG, 2008; VIRJI *et al.*, 2004; WONG *et al.*, 2020).

## 6. REFERÊNCIAS

ABNT. **ABNT 52900:2018: Manufatura Aditiva - Princípios Gerais -Terminologia.** [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: [www.abnt.org.br](http://www.abnt.org.br).

AGGAS, J. R. *et al.* **Microfabricated and 3-D printed soft bioelectronic constructs from PAN-PAAMPSA-containing hydrogels.** [S. l.: s. n.], 2018.

AL-GHAMDI, A.; AL-SAIGH, Z. Y. Surface and thermodynamic characterization of conducting polymers by inverse gas chromatography: I. Polyaniline. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 969, n. 1–2, p. 229–243, 2002.

ALZAHIRANI, M. **Modification of recycled poly(ethylene terephthalate) for FDM 3D-printing applications.** 2017. - University of Waterloo, [s. l.], 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4496:2013 - Standard Test Method for D-C Resistance or Conductance of Moderately Conductive Materials.** [S. l.: s. n.], 2013. Disponível em: <https://www.astm.org/d4496-04.html>.

ARIAS-FERREIRO, G. *et al.* Photocured conductive PANI/acrylate composites for digital light processing. Influence of HDODA crosslinker in rheological and physicochemical properties. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 136, n. July, p. 109887, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109887>.

ARIAS-FERREIRO, G. *et al.* Printability Study of a Conductive Polyaniline/Acrylic Formulation for 3D Printing. **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 13, p. 2068, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/13/2068>.

ARMES, S. P. *et al.* Aqueous Colloidal Dispersions of Polyaniline Formed by Using Poly (vinylpyridine) - Based Steric Stabilizers. **Langmuir**, [s. l.], n. 14, p. 1745–1749, 1990.

ATTARAN, M. The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing. **Business Horizons**, [s. l.], v. 60, n. 5, p. 677–688, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bushor.2017.05.011>.

AWAJA, F. *et al.* Adhesion of polymers. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 948–968, 2009.

AWUZIE, C. I. Conducting Polymers. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 5721–5726, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.036>.

BACHIR, G.; ABDECHAFIK, H.; MECHERI, K. Comparison electromagnetic shielding effectiveness between single layer and multilayer shields. **Proceedings - 2016 51st International Universities Power Engineering Conference, UPEC 2016**, [s. l.], v. 2017-Janua, p. 1–5, 2016.

BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015>.

BARONE, S. *et al.* Two coatings that enhance mechanical properties of fused filament-fabricated carbon-fiber reinforced composites. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 32, n. January, p. 101105, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101105>.

BASIN, V. E. Advances in understanding the adhesion between solid substrates and organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 12, p. 213–250, 1984.

BEDI, S. S. *et al.* Thermal characterization of 3D printable multifunctional graphene-reinforced polyethylene terephthalate glycol (PETG) composite filaments enabled for smart structural applications. **Polymer Engineering and Science**, [s. l.], v. 63, n. 9, p. 2841–2856, 2023.

BEX, G. J. P. *et al.* Sustainable approach to produce 3D-printed continuous carbon fiber composites: “A comparison of virgin and recycled PETG”. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 42, n. 9, p. 4253–4264, 2021.

BEYGISANGCHIN, M. *et al.* Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films—a review. **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 12, 2021.

BHADRA, S. *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.

BODAGHI, M. *et al.* Surface quality of printed porous materials for permeability rig calibration. **Materials and Manufacturing Processes**, [s. l.], v. 37, n. 5, p. 548–558, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10426914.2021.1960994>.

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

BOGUE, R. 3D printing: The dawn of a new era in manufacturing?. **Assembly Automation**, [s. l.], v. 33, n. 4, p. 307–311, 2013.

BONADA, J. *et al.* Influence of exposure time on mechanical properties and photocuring conversion ratios for photosensitive materials used in Additive Manufacturing. **Procedia Manufacturing**, [s. l.], v. 13, p. 762–769, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.09.182>.

BOTTINI, L.; BOSCHETTO, A.; VENIALI, F. Estimation of Material Removal by Profilometer Measurements in Mass Finishing. **Key Engineering Materials**, [s. l.], v. 612, n. 1, p. 615–622, 2014.

BRASKEM. **FL105PP Datasheet**. [S. l.], 2022. Disponível em: [https://www.braskem.com.br/portal/Principal/arquivos/impressao-3d-produtos/Folha de dados - FL105PP - PT.pdf](https://www.braskem.com.br/portal/Principal/arquivos/impressao-3d-produtos/Folha_de_dados_-_FL105PP_-_PT.pdf).

BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.

BREWIS, D. M.; BRIGGS, D. Adhesion to polyethylene and polypropylene. **Polymer**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 7–16, 1981.

CABAN, R. FTIR-ATR spectroscopic, thermal and microstructural studies on polypropylene-glass fiber composites. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1264, p. 133181, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133181>.

CANO-VICENT, A. *et al.* Fused deposition modelling: Current status, methodology, applications and future prospects. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 47, n. September, 2021.

CAO, Y. *et al.* Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. **Polymer**, [s. l.], v. 30, n. 12, p. 2305–2311, 1989.

CAO, Y.; QIU, J.; SMITH, P. Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I. solubility and conductivity studies. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 69, n. 1–3, p. 187–190, 1995.

CASAVOLA, C. *et al.* Residual stress measurement in Fused Deposition Modelling parts. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 58, p. 249–255, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.01.003>.

CELOZZI, S. *et al.* **Electromagnetic Shielding: Theory and Applications**. 2nd. ed. Hoboken, NJ,

USA: Wiley, 2023.

CHEN, M. *et al.* Mechanism of adhesion promotion between aluminium sheet and polypropylene with maleic anhydride-grafted polypropylene by  $\gamma$ -aminopropyltriethoxy silane. [*s. l.*], n. December 2007, p. 1209–1218, 2008.

CHEN, H. *et al.* Synergistically assembled MWCNT/graphene foam with highly efficient microwave absorption in both C and X bands. **Carbon**, [*s. l.*], v. 124, p. 506–514, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.007>.

CHOHAN, J. S.; SINGH, R. Pre and post processing techniques to improve surface characteristics of FDM parts: A state of art review and future applications. **Rapid Prototyping Journal**, [*s. l.*], v. 23, n. 3, p. 495–513, 2017.

CIRI, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, [*s. l.*], v. 177, n. 3, p. 1–47, 2013.

CRIADO-GONZALEZ, M. *et al.* Additive Manufacturing of Conducting Polymers: Recent Advances, Challenges, and Opportunities. **ACS Applied Polymer Materials**, [*s. l.*], v. 3, n. 6, p. 2865–2883, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsapm.1c00252>.

DANG, N. *et al.* Processable polyaniline suspensions through in situ polymerization onto nanocellulose. **European Polymer Journal**, [*s. l.*], v. 49, n. 2, p. 335–344, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.026>.

DE CAMPOS, B. M. *et al.* Protective coating materials on nylon substrate by sol-gel: The sol-gel process can be used to coat a nylon substrate, changing the properties of the material and the interaction between the coating and the substrate takes place through the NH groups of n. **Virtual and Physical Prototyping**, [*s. l.*], v. 6, n. 1, p. 33–39, 2011.

DELEANU, L.; GEORGESCU, C.; SUCIU, C. A Comparison Between 2D and 3D Surface Parameters for Evaluating the Quality of Surfaces. **Proceedings of the International Conference on Diagnosis & Predi**, [*s. l.*], n. January, p. 5–12, 2012.

DEVIKALA, S.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M. Sensing of acetone vapours using PMMA/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite. **Materials Today: Proceedings**, [*s. l.*], v. 14, p. 271–278, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.147>.

DEY, A.; YODO, N. A systematic survey of FDM process parameter optimization and their influence on part characteristics. **Journal of Manufacturing and Materials Processing**, [*s. l.*], v. 3, n. 3, 2019.

DHIVYA, C.; VANDARKUZHALI, S. A. A.; RADHA, N. Antimicrobial activities of nanostructured polyanilines doped with aromatic nitro compounds. **Arabian Journal of Chemistry**, [*s. l.*], v. 12, n. 8, p. 3785–3798, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.005>.

DIEGEL, O. *et al.* Tools for Sustainable Product Design: Additive Manufacturing. **Journal of Sustainable Development**, [*s. l.*], v. 3, n. 3, p. 68–75, 2010.

FABBRI, P.; MESSORI, M. **Surface Modification of Polymers: Chemical, Physical, and Biological Routes**. [*S. l.*]: Elsevier Inc., 2017. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00005-1>.

FAEZ, R. *et al.* Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, [*s. l.*], v. 11, n. 3, 2000. Disponível em: <chrome-extension://efaidnbmninnibpcapjcgclcfndmkaj/http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a03.pdf>.

FANG, J. *et al.* Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres. **Journal of Nanomaterials**, [s. l.], v. 2012, 2012.

FEDOROV, K. **Surface Modification of Commonly used Polymer Plastics for Increased Hemocompatibility in Medical Equipment**. 2017. 221 f. - University of Toronto, [s. l.], 2017.

FENG, X. *et al.* Reinforcing 3D printed acrylonitrile butadiene styrene by impregnation of methacrylate resin and cellulose nanocrystal mixture: Structural effects and homogeneous properties. **Materials and Design**, [s. l.], v. 138, p. 62–70, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.050>.

FOWKES, F. M. Attractive Forces At Interfaces. **Industrial & Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 56, n. 12, p. 40–52, 1964.

FRATODDI, I. *et al.* Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 220, p. 534–548, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.107>.

FURUKAWA, Y. *et al.* Vibrational spectra and structure of polyaniline. **Macromolecules**, [s. l.], v. 21, n. 5, p. 1297–1305, 1988. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00183a020>.

GADELMAWLA, E. S. *et al.* Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 123, n. 1, p. 133–145, 2002. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781420069099>.

GAO, F. *et al.* Recent advances of polyaniline composites in anticorrosive coatings: A review. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 151, n. 66, p. 106071, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106071>.

GHASEMI-MOBARAKEH, L. *et al.* Application of conductive polymers, scaffolds and electrical stimulation for nerve tissue engineering. **Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. e17–e35, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trsl.2010.06.007>.

GIBSON, I. *et al.* **Additive Manufacturing Technologies**. 3rd. ed. Cham: Springer International Publishing, 2021-. ISSN 00214787. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-030-56127-7>.

GINDL, M. *et al.* A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 181, n. 1–3, p. 279–287, 2001.

GUARICELA, J. L. B. **Fusão em leito de pó a laser (FLP-L) de peças porosas de poli (fluoreto de vinilideno) e posteriormente revestidas de polianilina para uso em sensores de gás de amônia**. 2023. 1–23 f. - Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2023.

GUO, Y. *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.

HAN, M. G. *et al.* Physical properties and thermal transition of polyaniline film. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 124, n. 2–3, p. 337–343, 2001.

HART, K. R. *et al.* Increased fracture toughness of additively manufactured amorphous thermoplastics via thermal annealing. **Polymer**, [s. l.], v. 144, p. 192–204, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.04.024>.

HOBSON, T. **Exploring Surface Texture - A fundamental guide to the measurement of surface finish**. [S. l.: s. n.], 2011. *E-book*. Disponível em: [https://books.google.fr/books/about/Exploring\\_Surface\\_Texture.html?id=eANStwAACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.fr/books/about/Exploring_Surface_Texture.html?id=eANStwAACAAJ&redir_esc=y).

HOLCOMB, G. *et al.* On the optimized 3D printing and post-processing of PETG materials. **MRS Communications**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 381–387, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/s43579-022-00188-3>.

HOLNESS, F. B.; PRICE, A. D. Robotic extrusion processes for direct ink writing of 3D conductive polyaniline structures. **Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2016**, [s. l.], v. 9798, n. April 2016, p. 97981G, 2016.

HUMPOLÍČEK, P. *et al.* Stem cell differentiation on conducting polyaniline. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 84, p. 68796–68805, 2015.

IGWE, C. Novel trends in conductive polymeric nanocomposites, and bionanocomposites. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 273, n. December 2020, p. 116674, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116674>.

JAIME, D. M. **Desenvolvimento de membranas poliméricas eletrofiadas de poli (metilmetacrilato) e polianilina para seu uso em sensores de gás de amônia e isopropanol**. 2020. 115 f. - Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2020. Disponível em: <https://pergamum.ufsc.br/acervo/369441>.

JANDA, N. B. *et al.* Shielding-effectiveness modeling of carbon-fiber/nylon-6,6 composites. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 96, n. 1, p. 62–69, 2005.

JAYMAND, M. Progress in Polymer Science Recent progress in chemical modification of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 38, n. 9, p. 1287–1306, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.015>.

JI, S.; LI, Y.; YANG, M. Gas sensing properties of a composite composed of electrospun poly(methyl methacrylate) nanofibers and in situ polymerized polyaniline. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 133, n. 2, p. 644–649, 2008.

JO, K. H. *et al.* A study of post-processing methods for improving the tightness of a part fabricated by fused deposition modeling. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing**, [s. l.], v. 17, n. 11, p. 1541–1546, 2016.

KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 277–324, 1998.

KATON, J. E.; WILDI, B. S. Semiconducting organic polymers derived from nitriles. Thermoelectric power and thermal conductivity measurements. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 40, n. 10, p. 2977–2982, 1964.

KIM, B. *et al.* Electrical and morphological properties of PP and PET conductive polymer fibers. [s. l.], v. 146, p. 167–174, 2004.

KOZBIAL, A. *et al.* Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements. **Langmuir**, [s. l.], v. 30, n. 28, p. 8598–8606, 2014.

KRISTIAWAN, R. B. *et al.* A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters. **Open Engineering**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 639–649, 2021.

KUESTER, S. *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. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.020>.

KUMAR, Anil *et al.* Synthesis and thermal analysis of polyaniline (PANI). **Journal of Physics:**

**Conference Series**, [s. l.], v. 1531, n. 1, 2020.

LASLAU, C. *et al.* Morphological evolution of self-assembled polyaniline nanostructures obtained by pH-stat chemical oxidation. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 21, n. 5, p. 954–962, 2009.

LEE, K. M. *et al.* Fabrication of a superhydrophobic surface using a fused deposition modeling (FDM) 3D printer with poly lactic acid (PLA) filament and dip coating with silica nanoparticles. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 467–468, n. September 2018, p. 979–991, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.205>.

LEITE, M. *et al.* Mechanical properties and water absorption of surface modified ABS 3D printed by fused deposition modelling. **Rapid Prototyping Journal**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 195–203, 2018.

LEWARCHIK, R. **A guide to providing initial and long-lasting coating adhesion**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://knowledge.ulprospector.com/10127/pc-a-guide-to-providing-perfect-coating-adhesion/>. Acesso em: 17 out. 2022.

LI, J. *et al.* 3D printing of hydrogels: Rational design strategies and emerging biomedical applications. **Materials Science and Engineering R: Reports**, [s. l.], v. 140, n. January, p. 100543, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100543>.

LI, Y.; LU, D.; WONG, C. P. **Electrical conductive adhesives with nanotechnologies**. [S. l.: s. n.], 2010.

LIU, Y. *et al.* Development of Graphene Oxide/Polyaniline Inks for High Performance Flexible Microsupercapacitors via Extrusion Printing. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 28, n. 21, p. 1–12, 2018a.

LIU, Y. *et al.* Development of Graphene Oxide/Polyaniline Inks for High Performance Flexible Microsupercapacitors via Extrusion Printing. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 28, n. 21, p. 1706592, 2018b. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201706592>.

LOKESH, N. *et al.* Evaluation on effect of printing process parameter through Taguchi approach on mechanical properties of 3D printed PLA specimens using FDM at constant printing temperature. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 52, p. 1288–1293, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.054>.

LOUIS, B. *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.

MACDIARMID, A. G. *et al.* “ Polyaniline ”: Interconversion of Metallic and Insulating Forms. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, [s. l.], v. 121, n. 1–4, p. 173–180, 1985.

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.

MAHESH, Vinyas *et al.* Thermal characterization of organically modified montmorillonite and short carbon fibers reinforced glycol-modified polyethylene terephthalate nanocomposite filaments. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 42, n. 9, p. 4478–4496, 2021.

MATTOSO, L. H. C. **Polyanilines: Synthesis, structure and properties**. [S. l.: s. n.], 1996.

MEDEIROS, E. S. *et al.* Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução a Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.

MENZEL, V. C.; TUDELA, I. 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. 1, n. 1, p. 1–12, 2016.

*l.*], v. 35, p. 100742, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100742> 2211-3398/ã.

MERLINI, C. *et al.* Electrically conductive polyaniline-coated electrospun poly(vinylidene fluoride) mats. **Frontiers in Materials**, [*s. l.*], v. 2, n. February, p. 1–6, 2015.

MIANDAD, R. *et al.* Catalytic pyrolysis of plastic waste: Moving toward pyrolysis based biorefineries. **Frontiers in Energy Research**, [*s. l.*], v. 7, n. MAR, p. 1–17, 2019.

MICHAEL, F. M. *et al.* Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers. **Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications**, [*s. l.*], n. September, p. 33–54, 2017.

MIGUEL, M. *et al.* Failure of polymer coated nylon parts produced by additive manufacturing. **Engineering Failure Analysis**, [*s. l.*], v. 101, n. March, p. 485–492, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.04.005>.

NEFF, C. *et al.* Thermal and Vapor Smoothing of Thermoplastic for Reduced Surface Roughness of Additive Manufactured RF Electronics. **IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology**, [*s. l.*], v. 9, n. 6, p. 1151–1160, 2019.

NEMANI, S. K. *et al.* Surface Modification of Polymers : Methods and Applications. [*s. l.*], v. 1801247, p. 1–26, 2018.

NGUYEN, T. K.; LEE, B. K. Post-processing of FDM parts to improve surface and thermal properties. **Rapid Prototyping Journal**, [*s. l.*], v. 24, n. 7, p. 1091–1100, 2018.

PACKHAM, D. E. Surface energy, surface topography and adhesion. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [*s. l.*], v. 23, n. 6, p. 437–448, 2003.

PANG, H. *et al.* Progress in Polymer Science Conductive polymer composites with segregated structures. **Progress in Polymer Science**, [*s. l.*], v. 39, n. 11, p. 1908–1933, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.07.007>.

PANG, H. *et al.* The electromagnetic response of composition-regulated honeycomb structural materials used for broadband microwave absorption. **Journal of Materials Science and Technology**, [*s. l.*], v. 88, p. 203–214, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.072>.

PARETA, R. A. *et al.* An understanding of enhanced osteoblast adhesion on various nanostructured polymeric and metallic materials prepared by ionic plasma deposition. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, [*s. l.*], v. 92, n. 3, p. 1190–1201, 2010.

PASZKIEWICZ, S. *et al.* Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate-*co*-1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate)- block -poly(tetramethylene oxide) copolymers. **RSC Advances**, [*s. l.*], v. 7, n. 66, p. 41745–41754, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA07172H>.

PATHANATECHA, W. **A Study of various parameters affecting adhesion of coatings to metal substrates**. 2019. 51 f. - KTH Royal Institute of Technology, [*s. l.*], 2019.

PENG, M.; QIN, F. Clarification of basic concepts for electromagnetic interference shielding effectiveness. **Journal of Applied Physics**, [*s. l.*], v. 130, n. 22, 2021.

PETERSON, J. D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). **Macromolecular Chemistry and Physics**, [*s. l.*], v. 202, n. 6, p. 775–784, 2001.

PHAM, D. T.; GAULT, R. S. A comparison of rapid prototyping technologies. **International Journal**

**of Machine Tools and Manufacture**, [s. l.], v. 38, n. 10–11, p. 1257–1287, 1998.

POHL, H. A. Physico-chemical aspects of organic semiconductors. **Progress in Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 1, p. 316–346, 1964. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0079678664900093>.

POISSON, C. *et al.* Optimization of PE/binder/PA extrusion blow-molded films. II. Adhesion properties improvement using binder/EVA blends. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 101, n. 1, p. 118–127, 2006. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.22407>.

PRAJAPATI, H. *et al.* Improvement in build-direction thermal conductivity in extrusion-based polymer additive manufacturing through thermal annealing. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 26, n. October 2018, p. 242–249, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.01.004>.

RAMALHO, J. P. *et al.* **Effects of Printing Parameters on the Quality of FFF Printed Parts with Red PLA Filaments from Different Suppliers**. [S. l.]: Springer International Publishing, 2023. (Proceedings in Engineering Mechanics). *E-book*. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-031-13234-6>.

RANKOUHI, B. *et al.* Experimental Investigation of Mechanical Performance and Printability of Gamma-Irradiated Additively Manufactured ABS. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 3643–3654, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3463-y>.

REJMONTOVÁ, P. *et al.* Adhesion, proliferation and migration of NIH/3T3 cells on modified polyaniline surfaces. **International Journal of Molecular Sciences**, [s. l.], v. 17, n. 9, p. 1–8, 2016.

RYAN, K. 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.

SACHDEV, V. K. *et al.* Electrical and EMI shielding characterization of multiwalled carbon nanotube/polystyrene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 131, n. 24, 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.41233>.

SANTANA, L. *et al.* Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 23, n. 4, 2018. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-70762018000400457&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762018000400457&lng=pt&tlng=pt).

SAWANT, D. A.; SHINDE, B. M.; RAYKAR, S. J. Post processing techniques used to improve the quality of 3D printed parts using FDM: State of art review and experimental work. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], n. September, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.09.202>.

SCHMITZ, D. P. **Compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co estireno) com nanotubos de carbono e/ou negro de fumo para blindagem eletromagnética**. 2018. 169 f. - Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2018.

SCHMITZ, D. 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, 2023.

SCHNABEL, W. **Polymers and Electromagnetic Radiation: Fundamentals and Practical Applications**. Weinheim, Germany: Wiley, 2014. v. 9783527336

SCHREIER, P.; TRASSL, C.; ALTSTÄDT, V. Surface modification of polypropylene based particle foams. **AIP Conference Proceedings**, [s. l.], v. 1593, n. January, p. 378–382, 2014.

SCHWAB, A. *et al.* Printability and Shape Fidelity of Bioinks in 3D Bioprinting. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 120, n. 19, p. 11028–11055, 2020.

SENGUPTA, P. P.; ADHIKARI, B. Influence of polymerization condition on the electrical conductivity and gas sensing properties of polyaniline. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 459, n. 1–2, p. 278–285, 2007.

SHI, Q. *et al.* Effects of physical aging on thermomechanical behaviors of poly(ethylene terephthalate)-glycol (PETG). **Polymer-Plastics Technology and Materials**, [s. l.], v. 59, n. 8, p. 835–846, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1695273>.

SHIM, G. H. *et al.* **Inkjet-printed electrochromic devices utilizing polyaniline-silica and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-silica colloidal composite particles**. [S. l.: s. n.], 2008.

SHIMIZU, R. N.; DEMARQUETTE, N. R. Evaluation of surface energy of solid polymers using different models. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 76, n. 12, p. 1831–1845, 2000.

SHISHOV, M. A.; MOSHNIKOV, V. A.; SAPURINA, I. Y. Deposition of polyaniline layers with controlled thickness and morphology by in situ polymerization. **Russian Journal of Applied Chemistry**, [s. l.], v. 86, n. 1, p. 51–62, 2013.

SLIM 3D. **PETG Premium filament**. [S. l.], 2020. Disponível em: [https://www.slim3d.com.br/produtos/filamento-petg-premium-1kg-slim-3d?variant\\_id=351](https://www.slim3d.com.br/produtos/filamento-petg-premium-1kg-slim-3d?variant_id=351). Acesso em: 16 out. 2023.

SOLAZZO, M. *et al.* The rationale and emergence of electroconductive biomaterial scaffolds in cardiac tissue engineering. **APL Bioengineering**, [s. l.], v. 3, n. 4, 2019.

SOLOMON, I. J.; SEVVEL, P.; GUNASEKARAN, J. Materials Today : Proceedings A review on the various processing parameters in FDM. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 37, p. 509–514, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.484>.

SONG, P. *et al.* Honeycomb structural rGO-MXene/epoxy nanocomposites for superior electromagnetic interference shielding performance. **Sustainable Materials and Technologies**, [s. l.], v. 24, p. e00153, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00153>.

STEJSKAL, J. *et al.* In-situ polymerized polyaniline films. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 105, n. 3, p. 195–202, 1999.

SUBBARAO, C. V *et al.* Dynamic Mechanical Analysis of 3D Printed PETG Material. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 1057, n. 1, p. 012031, 2021.

SYRLYBAYEV, D. *et al.* Optimisation of Strength Properties of FDM Printed Parts — A. **Polymers**, [s. l.], v. 13, p. 1–35, 2021.

TAMBURRINO, F. *et al.* Post-processing treatments to enhance additively manufactured polymeric parts: a review. **Virtual and Physical Prototyping**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 218–251, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/17452759.2021.1917039>.

TAUFIK, M.; JAIN, P. K. Laser assisted finishing process for improved surface finish of fused deposition modelled parts. **Journal of Manufacturing Processes**, [s. l.], v. 30, p. 161–177, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2017.09.020>.

TIAN, R. *et al.* **Quantifying the factors limiting rate performance in battery electrodes**. [S. l.: s. n.], 2019.

TONG, C. **Advanced Materials and Design for Electromagnetic Interference Shielding**. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, 2009.

TURNER, B. N.; STRONG, R.; GOLD, S. 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.

VICENTE, C. M. S. *et al.* Effect of protective coatings on the water absorption and mechanical properties of 3D printed PLA. **Frattura ed Integrità Strutturale**, [s. l.], v. 13, n. 48, p. 748–756, 2019.

VIRJI, S. *et al.* Polyaniline nanofiber gas sensors: Examination of response mechanisms. **Nano Letters**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 491–496, 2004.

WALLACE, G. G. *et al.* **Conductive electroactive polymers: Intelligent Materials Systems**. 2nd. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2003.

WANG, J. *et al.* Facile synthesis of multi-functional elastic polyaniline/polyvinyl alcohol composite gels by a solution assembly method. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 37, p. 22019–22026, 2020. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D0RA02238A>.

WANG, Z. *et al.* **Three-Dimensional Printing of Polyaniline/Reduced Graphene Oxide Composite for High-Performance Planar Supercapacitor**. [S. l.: s. n.], 2018a.

WANG, Z. *et al.* Three-Dimensional Printing of Polyaniline/Reduced Graphene Oxide Composite for High-Performance Planar Supercapacitor. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 10, n. 12, p. 10437–10444, 2018b.

WEI, Y. *et al.* Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline. **Polymer**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 314–322, 1992.

WIBOWO, A. *et al.* 3D printing of polycaprolactone-polyaniline electroactive Scaffolds for bone tissue engineering. **Materials**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 1–17, 2020.

WONG, Y. C. *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.

WONG, K. V.; HERNANDEZ, A. A Review of Additive Manufacturing. **ISRN Mechanical Engineering**, [s. l.], v. 2012, p. 1–10, 2012.

WU, R.; QUE, D.; AL-SAIGH, Z. Y. Surface and thermodynamic characterization of conducting polymers by inverse gas chromatography. II. Polyaniline and its blend. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1146, n. 1, p. 93–102, 2007.

YILMAZ, F. **Polyaniline: synthesis characterization solution properties and composites**. 2007. 148 f. - Middle East Technical University, [s. l.], 2007.

YUE, J. *et al.* Thermal stabilities of polyanilines. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 41, n. 1–2, p. 765–768, 1991.

ZALDIVAR, R. J. *et al.* Strengthening of plasma treated 3D printed ABS through epoxy infiltration. **Progress in Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 193–200, 2017.

ZHANG, Y. *et al.* All-printed solid-state substrate-versatile and high-performance micro-supercapacitors for in situ fabricated transferable and wearable energy storage via multi-material 3D printing. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 403, n. September, p. 109–117, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.096>.

ZHANG, Y. *et al.* All-printed solid-state substrate-versatile and high-performance micro-supercapacitors for in situ fabricated transferable and wearable energy storage via multi-material 3D printing. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 403, n. October, p. 109–117, 2018b. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.096>.

ZHU, J. *et al.* Water-based coatings for 3D printed parts. **Journal of Coatings Technology and Research**, [s. l.], v. 12, n. 5, p. 889–897, 2015.

ŽIGON, J.; KARIŽ, M.; PAVLIČ, M. Surface finishing of 3d-printed polymers with selected coatings. **Polymers**, [s. l.], v. 12, n. 12, p. 1–14, 2020.

## 7. APÊNDICES

## APÊNDICE A – Histogramas obtidos a partir de análise de colorimetria

