



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ana Paula Fagundes

**FILAMENTOS FUNCIONAIS PARA MANUFATURA ADITIVA DE PROTÓTIPOS
APLICADOS EM SOLUÇÕES AMBIENTAIS**

Florianópolis - SC
2023

Ana Paula Fagundes

**FILAMENTOS FUNCIONAIS PARA MANUFATURA ADITIVA DE PROTÓTIPOS
APLICADOS EM SOLUÇÕES AMBIENTAIS**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química

Orientador: Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.
Coorientadores: Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Prof. Natan Padoin, Dr.

Florianópolis – SC

2023

Fagundes, Ana Paula

Filamentos funcionais para manufatura aditiva de protótipos aplicados em soluções ambientais / Ana Paula Fagundes ; orientador, Humberto Gracher Riella, coorientadora, Cíntia Soares, coorientador, Natan Padoin, 2023.

161 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Impressão 3D. 3. Fotocatálise Heterogênea. 4. Contaminantes Emergentes. 5. Filamentos Funcionais. I. Riella, Humberto Gracher. II. Soares, Cíntia. III. Padoin, Natan IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Ana Paula Fagundes

**FILAMENTOS FUNCIONAIS PARA MANUFATURA ADITIVA DE PROTÓTIPOS
APLICADOS EM SOLUÇÕES AMBIENTAIS**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 10 de novembro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Eduardo Guilherme Cividini Neiva, Dr.
Universidade Regional de Blumenau - FURB

Prof.(a) Janáina Nones, Dr.(a)
Universidade do Vale do Itajaí - UNIVALI

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química atribuído pelo Programa de Pós-Graduação.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2023.

Este trabalho é dedicado aos meus amados pais Oldair e Zenaide,
por todo amor, incentivo e confiança.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela saúde, força e coragem que foram essenciais para alcançar meus objetivos.

Aos meus queridos pais Oldair José Fagundes e Zenaide Terezinha Dias Fagundes por todo apoio, amor, paciência e compreensão. Eles possibilitaram muito do que tenho hoje por meio de seus sacrifícios, provisão e resiliência. E aos demais familiares pelo incentivo constante.

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella, por estes anos de convivência e de grande aprendizado, como professor e, especialmente, como orientador. Por ter me dado liberdade para trabalhar e fazer minhas escolhas, e por estar sempre disposto para dúvidas e prosas. É uma honra ter sido sua orientanda e ter aprendido tanto com sua experiência.

Aos meus coorientadores Prof.^a Dra. Cíntia Soares e Prof. Dr. Natan Padoin por garantir as condições para que este trabalho acontecesse, sempre presentes e solícitos. Por terem acreditado na proposta de tese, e por toda ajuda, acompanhamento e esclarecimentos prestados durante todo o período de realização deste trabalho. Todos esses aspectos fizeram com que meu doutorado fosse uma experiência maravilhosa.

Ao LabMAC – Laboratório de Materiais e Computação Científica por ser minha segunda casa nesses últimos anos, eu dificilmente poderia imaginar um lugar melhor para meus estudos de doutorado, tanto a nível profissional quanto pessoal.

A FURB pela grande parceria e apoio ao projeto. Principalmente aos professores Lizandra e Eduardo por compartilharem seu profundo conhecimento do processo, com todas as suas valiosas contribuições e novas ideias.

Ao LabMAT e ao Cermat por me receberem em seus laboratórios e possibilitarem o uso de equipamentos que foram essenciais para o desenvolvimento metodológico deste trabalho.

Ao LCME, Linden e a Central de Análises do EQA por todo o suporte técnico nas análises de caracterização.

Aos demais membros da banca, pelo aceite do convite e pelas contribuições.

Ao CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFSC (Pós-Enq); ótimos profissionais, sempre dispostos a ensinar e instigar, claramente a base desta instituição de referência.

E sem dúvida alguma, é fato incontestável, que de todas as alegrias encontradas no processo de doutoramento, a que mais levarei para a vida é exatamente a que por muitas vezes me fez esquecer das dificuldades relacionadas a ele: as amizades. Meu imenso agradecimento aos amigos de laboratório que em diversos momentos trocamos experiências fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, de algum modo ou de outro; companheiros de sala de aula, de trilhas, de churrascos, de passeios e tantos outros momentos de descontração. Aos queridos amigos Afonso, Ana Paula, Anderson, Andrea, Camila, Carla Corina, Gabriela, Higor, Jesus, Jéssica, Joaquim, Juliana, Larissa, Laura, Lays, Luis, Lusitâneo, Marcelo, Monique, Victor e Wilker.

Um agradecimento especial para minha amiga e *roomie* Jéssica Oliveira de Brito Lira pelo privilégio de partilhar esse período de doutorado e pela parceria que tivemos durante esse dramático momento pandêmico. Você foi fundamental no desenvolvimento deste projeto, tanto na discussão dos experimentos realizados quanto no suporte emocional durante esse ciclo.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Quero trazer à memória o que me pode dar esperança. (Lm 3:21)

RESUMO

A tecnologia de manufatura aditiva, também conhecida como impressão 3D, está experimentando um rápido crescimento devido às suas vantagens exclusivas. Entre elas, destaca-se a capacidade de prototipagem rápida, a criação de designs de dispositivos multiúso, a redução considerável de resíduos e a facilidade de reprodução em grande escala. Existem diversas técnicas e equipamentos disponíveis para a produção de peças tridimensionais, sendo a modelagem por deposição fundida (FDM) a mais popular e acessível para a fabricação de protótipos. No entanto, a principal limitação do uso da tecnologia FDM é a seleção restrita de materiais disponíveis para a fabricação de peças funcionais. A fim de superar essa limitação, pesquisas estão sendo realizadas para desenvolver filamentos funcionais que possam ser utilizados na impressão 3D FDM. Esses filamentos são produzidos por meio da mistura de materiais com características específicas, ampliando assim as possibilidades de aplicação da impressão 3D em vários setores, especialmente na prototipagem de peças funcionais com propriedades específicas, como soluções ambientais para detecção e degradação de contaminantes emergentes. Essa abordagem tem se mostrado uma proposta atual e promissora para o desenvolvimento de eletrodos eletroquímicos e peças fotocatalíticas de baixo custo e alta precisão. No entanto, o uso da impressão 3D para o desenvolvimento de protótipos funcionais continua em estágios iniciais, e existem grandes lacunas nas metodologias que envolvem todo o processo, desde os métodos de mistura e proporções dos materiais até a aplicação final da peça funcional impressa. Portanto, o objetivo deste trabalho foi propor uma metodologia para a produção de protótipos fotocatalíticos e condutivos usando a tecnologia de impressão 3D/FDM, para aplicações ambientais com ênfase na detecção e degradação de contaminantes emergentes. Para esse fim, vários passos foram seguidos, nomeadamente: i) produção dos filamentos por mistura em fusão e em solução, ii) definição das geometrias e impressão 3D dos protótipos funcionais, iii) caracterização química, térmica, microscópica e mecânica dos materiais, e iv) aplicação final para verificar a capacidade fotocatalítica e condutiva das peças produzidas. As eficiências das peças fotocatalíticas foram avaliadas por meio da degradação do antibiótico tetraciclina. Os resultados revelaram uma taxa de degradação variando de 45 % a 60 % para os filamentos contendo ZnO e de até 65 % para os filamentos contendo TiO₂. Em relação ao corante azul de metileno, observou-se uma degradação na faixa de 75 % a 80 % após 4 h de exposição à luz UV. Especificamente, o protótipo impresso utilizando a composição de ABS e TiO₂ apresentou a melhor resposta de degradação, alcançando 86 %. Nos testes de reutilização da peça produzida com o filamento funcionalizado com ZnO, observou-se que ela manteve, em média, 80 % de sua capacidade inicial de remoção após 10 ciclos, sem a necessidade de qualquer procedimento de ativação entre os ciclos. Esse resultado confirma que os procedimentos de mistura utilizados reduziram a lixiviação e a fotocorrosão do ZnO, permitindo a reutilização das peças devido à sua eficácia fotocatalítica repetida. Além disso, em relação à produção de filamentos condutivos, foram incorporados grafite e nanotubos de carbono na matriz polimérica, obtendo resposta condutiva para o filamento com apenas 1 % de nanotubos de carbono em massa. Esses resultados são promissores para a produção de eletrodos de trabalho, indicando a possibilidade de produzir sensores eletroquímicos de baixo custo ao aumentar a quantidade de material condutivo adicionado. Essas descobertas demonstram o potencial da tecnologia de impressão 3D/FDM para a fabricação de peças funcionais com propriedades específicas, abrindo caminho para avanços significativos nas aplicações ambientais e na criação de soluções mais acessíveis.

Palavras-chave: filamentos funcionais; fotocatalise heterogênea; modelagem por deposição fundida; contaminantes emergentes.

ABSTRACT

The additive manufacturing technology, also known as 3D printing, is experiencing rapid growth due to its unique advantages. These include rapid prototyping capability, the creation of multipurpose device designs, significant waste reduction, and ease of large-scale reproduction. Several techniques and equipment are available for the production of three-dimensional parts, with fused deposition modeling (FDM) being the most popular and accessible for prototyping. However, the main limitation of using FDM technology is the limited selection of materials available for functional parts manufacturing. In order to surpass this limitation, ongoing research is focused on developing functional filaments suitable for FDM 3D printing. These filaments are produced by blending materials with specific characteristics, thereby expanding the possibilities of 3D printing applications in various sectors, particularly in prototyping functional parts with specific properties, such as environmental solutions for detecting and degrading emerging contaminants. This approach is a current and promising proposal for developing low-cost and high-precision electrochemical electrodes and photocatalytic parts. However, the use of 3D printing for functional prototype development is still in its early stages, and there are significant gaps in the methodologies involving the entire process, from material mixing methods and proportions to the final application of the printed functional part. Therefore, this work aimed to propose a methodology for producing photocatalytic and conductive prototypes using 3D printing/FDM technology for environmental applications, emphasizing the detection and degradation of emerging contaminants. For this purpose, several steps were followed, namely i) filament production through fusion and solution mixing, ii) definition of geometries and 3D printing of functional prototypes, iii) chemical, thermal, microscopic, and mechanical characterization of materials, and v) the final application to verify the photocatalytic and conductive capabilities of the produced parts. The results revealed a degradation rate ranging from 45 % to 60 % for filaments containing ZnO and up to 65 % for filaments containing TiO₂. Regarding the blue methylene dye, 75 % to 80 % degradation was observed after 4 h of exposure to UV light. Specifically, the printed prototype using the ABS and TiO₂ composition exhibited the best degradation response, reaching 86 %. In the tests of reusing the part produced with the ZnO functionalized filament, it was observed that it maintained, on average, 80 % of its initial removal capacity after 10 cycles without the need for any activation procedure between the cycles. This result confirms that the mixing procedures used reduced leaching and photocorrosion of ZnO, allowing the reuse of the parts due to their repeated photocatalytic effectiveness. Furthermore, regarding the production of conductive filaments, graphite, and carbon nanotubes were incorporated into the polymer matrix, achieving a conductive response for the filament with just 1 % carbon nanotubes by mass. These results are promising for producing working electrodes, indicating the possibility of producing low-cost electrochemical sensors by increasing the added conductive material. These findings demonstrate the potential of 3D printing/FDM technology for manufacturing functional parts with specific properties, paving the way for significant advancements in environmental applications and creating more accessible solutions.

Keywords: functional filaments; heterogeneous photocatalysis; modeling by fused deposition; emerging contaminants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama ilustrativo das principais tecnologias de impressão 3D utilizadas para a fabricação de protótipos: FDM, SLS, SLA, <i>inkjet</i> e PAM.....	29
Figura 2 – Detalhamento ilustrativo das etapas de prototipagem de uma peça para a impressão do tipo FDM	36
Figura 3 – (A) Ilustração esquemática do processo usando uma impressora 3D equipada com dois cabeçotes. (B) Fotografia do dispositivo integrado impresso em 3D	42
Figura 4 – Estratégias de mistura de polímero com material funcional usando os métodos de mistura ou polimerização <i>in situ</i>	44
Figura 5 - Componentes impressora 3D/FDM (a). Efeitos: <i>overhang</i> gerando emaranhado por inclinação excessiva (b); <i>warping</i> causando empenamento de bordas de peça devido ao resfriamento (c); e, técnica "saia" para melhor aderência (d).....	47
Figura 6 – Esquema ilustrativo da ação dos fotocatalisadores flutuantes	51
Figura 7 – Fluxograma explicativo das principais etapas da pesquisa	64
Figura 8 – Ilustração das principais etapas dos processamentos de mistura	66
Figura 9 – Extrusora monorosca para a produção dos filamentos.....	70
Figura 10 – Processo de impressão 3D/FDM usando o modelo Ender 3	71
Figura 11 – Detalhes do projeto e produção do protótipo de fotocatalisador: (a) geometria 3D desenvolvida no software SolidWorks® 2015; (b) estrutura 3D no software Cura® em diferentes etapas do <i>slicer</i> de acordo com a orientação e os parâmetros definidos; e, (c) processo de impressão 3D	72
Figura 12 – Apresentação esquemática da geometria definida para impressão do eletrodo de trabalho	73
Figura 13 – Aparato experimental empregado na degradação fotocatalítica dos poluentes azul de metileno e tetraciclina.....	77
Figura 14. Peças de ABS e ZnO moldadas manualmente	79
Figura 15 – Ilustração detalhando o aparato experimental para aplicação dos eletrodos para detecção eletroquímica	80

Figura 16 – Aspecto dos materiais após a mistura por fusão em reômetro: (a) PLA a 200 °C; (b) PLA com ZnO a 180 °C; e, (c) PLA com Gr-O 180 °C.....	82
Figura 17 – Material compósito produzido com PLA e ZnO via misturador interno: (a) mistura resultante após processo de fusão no reômetro; (b) grânulos obtidos pela moagem em moinho de facas; e, (c) filamento sendo extrudado	83
Figura 18 – Imagem dos filamentos produzidos capturada por um microscópio óptico digital: 1) PLA; 2) ABS; 3) blenda ABS/PLA(70/30)%; 4) PLA/ZnO(95/5)%; 5) PLA/ZnO(70/30)%; 6) ABS/ZnO(95/5)% e 7) ABS/ZnO(70/30)%	85
Figura 19 – Espectros de FTIR-ATR dos filamentos fotocatalíticos de ABS com ZnO nas três variações de concentrações (1 % - S-FF1 e F-FF1; 2,5 % - S-FF2 e F-FF2; 5 % - S-FF3 e F-FF3), do ABS puro e pós processamento (ABS*).....	88
Figura 20 – Espectros de FTIR-ATR dos filamentos fotocatalíticos de ABS com TiO ₂ por mistura química (S-FF4), mistura física (F-FF4) e ABS.....	89
Figura 21 – Espectros de FTIR-ATR comparando os filamentos: F-FF3 (ABS com ZnO), F-FF4 (ABS com TiO ₂) e F-FF5 (ABS com ZnO e TiO ₂), ambos pelo processamento de solução e com 5 % de material funcional	90
Figura 22 – Espectros de FTIR-ATR compostos pela blenda de ABS com PLA: F-FF6 (ZnO) e F-FF7 (TiO ₂).....	91
Figura 23 – Espectros de FTIR-ATR dos filamentos condutivos de ABS com Gr-O nas concentrações de 0,5 % (F-FC1) e 5,0 % (F-FC3), além dos espectros dos materiais (ABS e Gr-O).....	92
Figura 24 – Perfil de DRX de todos os compósitos à base de ABS funcionalizados com ZnO, com diferentes proporções e metodologias de mistura.....	94
Figura 25 – Imagens de FEG das amostras: (a, b) S-FF3, (c,d) F-FF3 e, (e,f) F-FC3	97
Figura 26 – Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ZnO.....	98
Figura 27 – Análise termogravimétrica de ABS, PLA e seus compósitos: a) ABS; b) PLA; c) S-FF3; d) F-FF4; e) F-FF5; f) F-FF6; g) F-FF7 e h) F-FC2.....	100
Figura 28 – Termogramas DSC com as temperaturas de transição vítrea das amostras: a) filamento de ABS processado; b) S-FF3; c) F-FF4; e, d) F-FF5.....	102

Figura 29 – Termogramas DSC com as temperaturas de transição vítrea das amostras: a) filamento de PLA processado; b) filamento de ABS processado; e, c) F-FF6 e d) F-FF7	104
Figura 30 – Termograma DSC do filamento com material condutivo (F-FC3).....	106
Figura 31 – Valores médios das propriedades mecânicas dos filamentos poliméricos puros e com concentrações variadas de partículas funcionais: a) módulo de Young (E_0); b) tensão máxima de tração (σ_{max}) e c) deformação na ruptura dos filamentos (ϵ_b).....	110
Figura 32 – Curvas de tensão-deformação dos filamentos produzidos: S-FF1 (1 % ZnO, 99 % ABS, mistura por solução); S-FF2 (2,5 % ZnO, 97,5 % ABS, mistura por solução); S-FF3 (5 % ZnO, 95 % ABS, mistura por solução); F-FF1 (1 % ZnO, 99 % ABS, mistura por fusão); F-FF2 (2,5 % ZnO, 97,5 % ABS, mistura por fusão); F-FF3 (5 % ZnO, 95 % ABS, mistura por fusão) e ABS puro.....	112
Figura 33 – Curvas de tensão-deformação dos filamentos produzidos: S-FF4 (5 % TiO ₂ , 95 % ABS, mistura por solução); F-FF4 (5 % TiO ₂ , 95 % ABS, mistura por fusão)	113
Figura 34 – Curvas de tensão-deformação dos filamentos produzidos: F-FF5 (2,5 % ZnO, 2,5 % TiO ₂ , 95 % ABS, mistura por fusão), F-FF3 (5 % ZnO, 95 % ABS, mistura por fusão) e F-FF4 (5 % TiO ₂ , 95 % ABS, mistura por fusão)	114
Figura 35 – Curvas de tensão-deformação dos filamentos produzidos: F-FF6 (5 % ZnO, 10 % PLA, 85 % ABS, mistura por fusão), F-FF7 (5 % TiO ₂ , 10 % PLA, 85 % ABS, mistura por fusão), ABS e PLA	115
Figura 36 – Curvas de tensão-deformação dos filamentos produzidos: F-FC1 (0,5 % Gr-O, 99,5 % ABS, mistura por fusão); F-FC2 (1 % Gr-O, 99 % ABS, mistura por fusão); F-FC3 (2,5 % Gr-O, 97,5 % ABS, mistura por fusão) ...	116
Figura 37 – Degradação do corante AM pela peça impressa em 3D com o filamento S-FF3	117
Figura 38 – Extrusão de filamento fotocatalítico para uso em impressora FDM.....	118
Figura 39 – Fotodegradação do azul de metileno pelos protótipos fotocatalíticos impressos em 3D	119
Figura 40 – Degradação da tetraciclina pelos protótipos fotocatalíticos impressos em 3D ...	120
Figura 41 – Ensaio de degradação da tetraciclina usando protótipo com ZnO (moldada manualmente)	122
Figura 42 – Comparação de testes utilizando ZnO disperso no meio: a) ZnO sintetizado pelo Grupo de Nanoestruturas e Polímeros (GNEP) e, b) ZnO utilizado nos filamentos.....	123
Figura 43 – Teste de degradação utilizando ZnO em pó disperso na solução ¹	124

Figura 44 – a) Fotólise da tetraciclina usando a lampada <i>sunlight</i> (tempo de processo 4 h com agitação magnética); e, b) fotólise com a presença de uma peça impressa de ABS puro (sem fotocatalisador)	125
Figura 45 – Degradação fotocatalítica de TC usando peça impressa com: a) compósito S-FF2; e, b) compósito S-FF3	126
Figura 46 – Teste de reciclo da peça fotocatalítica com ZnO (S-FF3) impressa em 3D.....	128
Figura 47 – a) Peça impressa com 1 % em massa de NTC; b) análise de condutividade pela placa 1; e, c) análise de condutividade pela placa 2	130

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens das tecnologias de impressão 3D.....	31
Quadro 2 – Exemplos de áreas de aplicação da impressão 3D	33
Quadro 3 – Processos de produção de estruturas impressas em 3D para aplicações em eletroquímica (eletrodos e células)	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos filamentos fotocatalíticos (FF) produzidos via processo de mistura por solução (S).....	68
Tabela 2 – Composição dos filamentos fotocatalíticos (FF) e filamentos condutivos (FC) produzidos via processo de mistura por fusão (F).....	69
Tabela 3 – Principais parâmetros de ajuste para a impressão 3D/FDM.....	73
Tabela 4 – Comportamento térmico do ABS e dos filamentos funcionais observados por DSC	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	<i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i> (Acrilonitrila Butadieno Estireno)
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CAD	<i>Computer Aided Design</i> (Desenho/projeto Assistido por Computador)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CE	Contaminante Emergente
CERMAT	Divisão de Processamento de Materiais Cerâmicos
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de Raios X
DIW	<i>Direct Ink Writing</i> (Escrita Direta com Tinta)
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos EUA)
ETA	Estação de Tratamento de Águas
E_0	Módulo de Young
FC	Filamento Condutivo
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i> (Modelagem por Deposição Fundida)
FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão por Campo
FF	Filamento Fotocatalítico
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
FURB	Universidade Regional de Blumenau
GNEP	Grupo de Nanoestruturas e Polímeros
Gr-O	Óxido de Grafite
Inkjet	Jato de Tinta
LabMAC	Laboratório de Materiais e Computação Científica
LabMAT	Laboratório de Materiais
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC
Linden	Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas
MA	Manufatura Aditiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

NTC	Nanotubos de Carbono
PAM	Pressure-Assisted Microsyringe (Microsiringa Assistida por Pressão)
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEEK	Poli(éter-éter cetona)
PEI	Polieterimida
PETg	Polietileno Tereftalato de Etileno Glicol
PLA	Ácido Polilático
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolactona
PP	Polipropileno
ppb	Partes por Bilhão
ppm	Partes por Milhão
PS	Poliestireno
rpm	Rotações por Minuto
SLA	<i>Stereolithography</i> (Estereolitografia)
SLM	<i>Selective Laser Melting</i> (Fusão Seletiva a Laser)
SLS	<i>Selective Laser Sintering</i> (Sinterização Seletiva a Laser)
SSE	<i>Semi-solid Extrusion</i> (Extrusão Semissólida)
TC	Tetraciclina
Tg	Temperatura de Transição Vítre
TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV	Ultravioleta
Xe	Xenon
°C	Graus Celsius
e ⁻	Elétron
h ⁺	Lacuna
σ_{\max}	Tensão máxima
ϵ_b	Alongamento máximo de ruptura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVOS	27
1.1.1	Objetivo geral.....	27
1.1.2	Objetivos específicos	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	MANUFATURA ADITIVA	28
2.1.1	Materiais usados na impressão 3D/FDM.....	37
2.1.2	Processos de mistura para produção de filamentos	43
2.1.3	Parâmetros de impressão 3D/FDM.....	46
2.2	FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS APLICADOS A SOLUÇÕES AMBIENTAIS	48
2.2.1	Manufatura aditiva aplicada na fotocatalise heterogênea	48
2.2.2	Dispositivos com propriedades eletroquímicas.....	54
2.3	PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....	61
3	MATERIAL E MÉTODOS	64
3.1	MATERIAIS.....	65
3.2	PROCESSAMENTO DE MISTURA POLÍMERO E NANOPARTÍCULAS	65
3.2.1	Processo de mistura por solução	67
3.2.2	Processo de mistura por fusão	68
3.3	PRODUÇÃO DO FILAMENTO	69
3.4	IMPRESSÃO DOS PROTÓTIPOS.....	70
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	74
3.6	APLICAÇÃO DOS PROTÓTIPOS	76
3.6.1	Fotocatalise heterogênea	76
3.6.2	Eletrodos de trabalho	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
4.1	JUSTIFICATIVA DA ESCOLHA DO MATERIAL POLIMÉRICO	81

4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	86
4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier ..	86
4.2.2	Difração de raios X (DRX).....	92
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo.....	95
4.2.4	Análise termogravimétrica	98
4.2.5	Calorimetria exploratória diferencial.....	102
4.2.6	Ensaio mecânico de tração.....	107
4.3	APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	116
4.3.1	Prova de conceito	116
4.3.2	Análise comparativa dos fotocatalisadores flutuantes	118
4.3.2.1	<i>Ensaio empregando lâmpada UV</i>	<i>119</i>
4.3.2.2	<i>Ensaio empregando a lâmpada sunlight.....</i>	<i>124</i>
4.3.3	Teste de reciclo	127
4.4	TESTES DE CONDUTIVIDADE	128
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	132
6	CONCLUSÃO.....	134
	REFERÊNCIAS.....	135

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

Filamentos Funcionais para Manufatura Aditiva de Protótipos Aplicados em Soluções Ambientais

Para quê?

- ✓ A impressão 3D é reconhecida como uma das tecnologias de fabricação mais promissoras devido às suas inúmeras vantagens, como simplicidade, prototipagem rápida e fabricação em uma única etapa. Apesar dos avanços dessa tecnologia, um dos maiores desafios é o desenvolvimento de materiais imprimíveis funcionais que permitam aplicações inovadoras.
- ✓ Essa limitação surge pois os materiais para impressão 3D são quase exclusivamente limitados a termoplásticos (PLA, ABS, PETG, PP, entre outros), sendo que os filamentos com propriedades específicas que são comercializados (Black Magic®, Proto-Paste®, entre outros) apresentam limitação de composições, uma vez que são poucas as opções disponíveis e sem variação no percentual de material funcional adicionado. Além disso, apresentam custo elevado, o que encarece o produto final e reduz as vantagens da aplicação em relação a análise de custo.
- ✓ Além disso, não há muitos trabalhos na literatura que exploram o uso de materiais de alto desempenho com propriedades funcionais para a fabricação de filamentos focados na aplicação em soluções ambientais.
- ✓ Desse modo, introduzir funcionalidades adicionais aos materiais imprimíveis existentes pode ser a solução para se superar as limitações encontradas nessa tecnologia, gerando materiais imprimíveis de baixo custo com características especiais, como materiais fotocatalíticos e condutivos.

Quem já fez?

- ✓ Inúmeros trabalhos disponíveis na literatura discutem a incorporação de nanopartículas metálicas, cerâmicas, fibras ou materiais piezoelétricos na matriz polimérica para produzir materiais com características aprimoradas e, conseqüentemente, obter um objeto funcional usando a impressão 3D.
- ✓ Filamentos condutivos: Iffelsberger *et al.* (2021) produziram um filamento baseado em grafite/PLA. Honeychurch, Rymansaib e Iravani (2018) obtiveram um filamento condutivo baseado em nanofibra de carbono e flocos de grafite/PS. Rocha *et al.* (2020) modificaram o filamento condutivo comercial com a adição de nanopartículas de Ni(OH)₂.

- ✓ Filamentos fotocatalíticos: Vidales *et al.* (2019) prepararam filamentos de PEBD/TiO₂ e Son *et al.* (2018) produziram o filamento da mistura de ZnO/ABS.

Hipóteses

- ✓ É possível desenvolver um processo para a produção de filamentos funcionais com propriedades fotocatalíticas e condutivas através do processo de mistura por solução baseado na dissolução em acetona, extrusão e impressão e de mistura por fusão baseado no uso de misturador interno, extrusão e impressão.
- ✓ O filamento ABS/ZnO é eficiente para o uso como um fotocatalisador flutuante sob luz visível.
- ✓ O filamento ABS/TiO₂ apresenta capacidade de degradação de compostos via fotocatalise heterogênea.
- ✓ A blenda ABS/PLA melhora as propriedades do filamento funcional produzido com as nanopartículas.
- ✓ A combinação de ZnO e TiO₂ resulta em melhoria na fotoestabilidade e na fotoatividade do filamento fotocatalítico.
- ✓ O filamento ABS/Gr-O é eficiente para a impressão de eletrodos eletroquímicos.
- ✓ O sensor eletroquímico impresso de ABS/Gr-O não necessita de ativação da superfície.
- ✓ O eletrodo de trabalho produzido via impressão 3D demonstra propriedades condutivas.

Métodos experimentais

- ✓ Fabricação e caracterização dos filamentos funcionais fotocatalíticos baseados em ABS/ZnO, ABS/TiO₂, ABS/TiO₂/ZnO, ABS/PLA/ZnO e ABS/PLA/TiO₂ e dos filamentos funcionais condutivos a partir de ABS/Gr-O e ABS/nanotubos de carbono a partir de processo de mistura por fusão e solução.
- ✓ Impressão de peças funcionais a partir da impressora 3D/FDM.
- ✓ Aplicação das peças funcionais produzidas para a degradação de tetraciclina (fotocatalisadores flutuantes) e verificação das propriedades condutivas dos eletrodos impressos.

Respostas

- ✓ Os novos filamentos fabricados e caracterizados.
- ✓ O desempenho obtido na degradação do antibiótico com o uso das peças funcionais produzidas via impressão 3D.
- ✓ Se o filamento termoplástico produzido com a adição de material condutivo possui propriedades de condutividade.

1 INTRODUÇÃO

A impressão 3D também é comumente chamada de manufatura aditiva (MA) ou prototipagem rápida. Essa técnica vem evoluindo nas últimas décadas devido a diversos fatores, principalmente pela grande variedade de métodos disponíveis para a produção e pelos diferentes materiais que podem ser utilizados (filamentos, resinas, pós, tintas, soluções, etc.) e pela facilidade de fabricação de estruturas complexas em comparação com os métodos convencionais (KHOSRAVANI *et al.*, 2022). Existem muitos processos de MA, como a modelagem por deposição fundida (FDM), a sinterização seletiva a laser (SLS), a estereolitografia (SLA), o jato de tinta (*inkjet*), a microseringa assistida por pressão (PAM), entre outros.

Entre os numerosos processos, a tecnologia FDM é a mais utilizada na produção de modelos conceituais, protótipos e componentes de engenharia. Essa técnica de impressão pode ser afetada por diferentes parâmetros durante os processos de preparação, impressão e pós-impressão e que influenciam na qualidade e no comportamento dos componentes fabricados aditivamente. Ela consiste, inicialmente, em um modelo digital do objeto criado em computador (3D CAD) que é enviado para um *software slicer*, onde o usuário pode controlar os parâmetros relevantes da impressão (velocidade de impressão, preenchimento, altura e espessura das camadas, entre outros). Na etapa final, o objeto ganha forma devido à deposição de camadas sucessivas de material, sendo considerado um processo aditivo. Essa característica aditiva é a grande diferença em relação às técnicas tradicionais que dependem, principalmente, da remoção de materiais por métodos como corte ou perfuração, ou seja, processos subtrativos (RUIZ-MORALES *et al.*, 2017). As características do produto final, como resistência, rugosidade e acabamento superficial, são extremamente dependentes dos parâmetros do processo de produção (GOH *et al.*, 2020; MOHAN *et al.*, 2017). Portanto, é fundamental entender os impactos das variáveis do processo, pois esses parâmetros terão influência direta na obtenção de peças impressas com melhores características. Assim, ao otimizar esses parâmetros, é possível produzir rapidamente produtos de alta qualidade com diferentes materiais (CARRASCO-CORREA *et al.*, 2021; FU *et al.*, 2021; PETRONI *et al.*, 2021).

A tecnologia FDM destaca-se por ser um processo barato e simples e, com isso, uma variedade de materiais pode ser usada. Atualmente, a matéria-prima mais utilizada nas impressoras do tipo FDM são os filamentos termoplásticos (ABDALLA; PATEL, 2020;

HERNÁNDEZ-AFONSO *et al.*, 2017). Entre os polímeros termoplásticos, o ácido polilático (PLA) e o acrilonitrila butadieno estireno (ABS) são os mais populares e mais usados na impressão 3D/FDM (NGO *et al.*, 2018; POPESCU *et al.*, 2018; RICHTER *et al.*, 2019). Além dos inúmeros polímeros que podem ser usados no processo (PETERSON, 2019), algumas pesquisas também estão analisando a possibilidade da combinação de materiais poliméricos (BRYLL *et al.*, 2018; DHINESH *et al.*, 2021) e o desenvolvimento de compósitos de matriz polimérica (CARDOSO *et al.*, 2020b; SINGH, B.; KUMAR; CHOCHAN, 2019; WANG, X. *et al.*, 2017). A inclusão secundária de materiais, em escala nanométrica, tem o benefício de melhorar as propriedades mecânicas, bem como fornecer propriedades aprimoradas para aplicações desafiadoras de engenharia (KALSOOM; NESTERENKO; PAULL, 2016; BATTEGAZZORE; NOORI; FRACHE, 2019). Assim, esses materiais podem desempenhar um papel importante na competitividade econômica, destacando a impressão 3D como um componente essencial da quarta revolução industrial (Indústria 4.0). A tecnologia de impressão 3D é amplamente utilizada em diferentes aplicações, como nas áreas biomédica, aeroespacial, eletrônica, automotiva, reparação ambiental, processos químicos, entre outras (BOZKURT; KARAYEL, 2021; DICK; BHANDARI; PRAKASH, 2019; GIANNOPOULOS *et al.*, 2016). No que tange as soluções ambientais, diversos dispositivos vêm sendo desenvolvidos a partir de técnicas baseadas em impressão 3D, principalmente para a detecção de compostos e para o tratamento de águas.

Atualmente, há uma preocupação cada vez maior com o tratamento de contaminantes emergentes (CE's) presentes na água de consumo e nas águas residuais em razão dos danos que causam à saúde humana e ao meio ambiente (LIU *et al.*, 2020; YUSOFF *et al.*, 2022; MUÑOZ; PUMERA, 2020; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). Pesticidas e resíduos de descargas hospitalares são encontrados no meio aquoso devido a diversos fatores, principalmente pelo tratamento inadequado de águas residuais. Tais contaminantes normalmente estão presentes em pequenas concentrações (ppm ou ppb) e estes não são removidos pelos processos convencionais de tratamento, gerando, assim, novos desafios em termos da escolha adequada de tecnologias de detecção e tratamento do ponto de vista técnico, econômico e ambiental. Desse modo, a impressão 3D pode auxiliar na criação e confecção de protótipos que auxiliem no processo de detecção dos CE's e no seu tratamento, como a confecção de eletrodos eletroquímicos e fotocatalisadores flutuantes, respectivamente.

A produção de dispositivos funcionais 3D/FDM aplicados a soluções ambientais é um campo promissor para o desenvolvimento científico. Porém, ainda há lacunas a serem

preenchidas para que a impressão se consolide como uma tecnologia confiável e econômica para aplicação em larga escala. Assim, muitos estudos precisam ser realizados, principalmente com o objetivo de desenvolver filamentos funcionais que apresentem propriedades específicas e, com isso, a confecção direta via impressão 3D de dispositivos funcionais para aplicações ambientais.

Diante dessa problemática ambiental, dispositivos com propriedades fotocatalíticas estão sendo estudados e confeccionados usando a tecnologia de impressão 3D para aplicação no tratamento de efluentes e, conseqüentemente, na degradação de contaminantes emergentes (FAGUNDES *et al.*, 2022; KENNEDY *et al.*, 2023; MEI *et al.*, 2019; SANGIORGI *et al.*, 2019; YUSOFF *et al.*, 2022). A MA oferece benefícios para a fabricação desses dispositivos, como a liberdade de confecção de estruturas complexas, prototipagem rápida e o aumento de sua área de superfície ativa, maximizando seu desempenho na fotocatalise heterogênea (TIJING *et al.*, 2020; VIDALES *et al.*, 2019). Atualmente, o uso de fotocatalisadores flutuantes tem se destacado na fabricação baseada em impressão 3D a partir de polímeros como matéria-prima e possui a grande vantagem de explorar o uso da luz solar natural. Basicamente, esses dispositivos flutuantes podem ser fabricados a partir da impressão 3D/FDM direta com filamentos fotocatalíticos funcionais e, também, a partir da impressão de um suporte com posterior impregnação da fase ativa na superfície. Portanto, a aplicação da impressão 3D nessa área apresenta diversas vantagens, como a possibilidade de se testar geometrias, otimizando a razão superfície/volume, e a facilidade de produção em uma única etapa. Porém, o grande desafio é o processo metodológico de produção dos filamentos funcionalizados com as nanopartículas fotocatalíticas em relação a melhor proporção de materiais e que garantam a manutenção das propriedades fundamentais para o produto.

A detecção dos CE's também é uma questão muito importante para o meio ambiente. Dessa forma, a MA tem sido amplamente explorada na eletroquímica, facilitando a fabricação de sistemas de medição complexos a preços reduzidos e com grande versatilidade, como células eletroquímicas, sistemas meso- e microfluídicos, eletrodos, entre outros (AMBROSI; PUMERA, 2016; CARVALHO, M. S. *et al.*, 2022; ELBADAWI, Moe *et al.*, 2021; KATIC *et al.*, 2019). A fabricação via impressão 3D de eletrodos eletroquímicos se destaca como um dos métodos inovadores e importantes para a confecção de dispositivos baratos para a detecção de CE's. Algumas vantagens dos sensores eletroquímicos fabricados pela tecnologia de impressão 3D são a geração de resultados precisos, baixo custo de produção, flexibilidade, facilidade de produção, boa estabilidade, adequação para aplicação *in loco* e a possibilidade de utilização de

filamentos condutores. De forma resumida, os processos eletroquímicos ocorrem na interface eletrodo-eletrólito e a detecção analítica depende das características do eletrodo de trabalho. Os componentes do eletrodo e suas morfologias afetam seu desempenho eletroquímico. Além disso, o material e a área de superfície são parâmetros que atuam em seu desempenho. Logo, os eletrodos baseados em nanomateriais apresentam maior capacidade de detecção e seletividade e a possibilidade de produção através da manufatura aditiva. Por esta razão, os sensores eletroquímicos confeccionados por impressão 3D apresentam amplos resultados para aplicações na identificação de CE's mesmo em concentrações muito baixas (HAMZAH *et al.*, 2018b). Nessa aplicação, o grande desafio é obter resultados competitivos através dos eletrodos de trabalho impressos em comparação com as respostas dadas pelos eletrodos comerciais. Do ponto de vista da eletroanálise, os resultados obtidos com eletrodos de trabalho impressos com filamentos plásticos condutores são qualitativamente inferiores se comparados a outros substratos de carbono (por exemplo, eletrodos tradicionais à base de carbono sólido, como carbono vítreo). Além disso, de acordo com a maioria das publicações sobre o tema, é observada uma tendência em se realizar a impressão do sensor usando como matéria-prima os filamentos comerciais seguido de modificação da superfície impressa. Dessa forma, estudos com o objetivo de melhorar a resposta eletroquímica são necessários. E, portanto, a contribuição deste trabalho no conhecimento existente é relevante, pois visa a produção de um filamento funcionalizado para a impressão do sensor eletroquímico em uma única etapa.

Considerando o contexto promissor, o presente estudo representa um avanço na utilização da tecnologia de impressão 3D para o desenvolvimento de dispositivos que combinam funcionalidades e geometria projetada. O objetivo principal foi investigar a aplicabilidade da impressão 3D do tipo modelagem por deposição fundida (FDM) no desenvolvimento de protótipos funcionais para detecção e degradação de contaminantes emergentes. Adicionalmente, o estudo investigou o método de fabricação e a caracterização dos filamentos funcionalizados com partículas que apresentam propriedades fotocatalíticas ou condutivas, visando sua viabilidade na impressão 3D/FDM. Além disso, foram realizados experimentos utilizando os dispositivos produzidos por meio da impressão 3D para a degradação do antibiótico tetraciclina, bem como testes de condutividade com os eletrodos impressos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo principal desta tese é investigar a aplicabilidade da impressão 3D do tipo modelagem por deposição fundida (FDM) no desenvolvimento de protótipos funcionais para detecção e degradação de contaminantes emergentes.

1.1.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos destacam-se:

- ✓ investigar a proporção ideal entre a matriz polimérica e as partículas de TiO_2 , ZnO , Gr-O e nanotubos de carbono para a produção dos filamentos funcionais;
- ✓ analisar as propriedades do produto final para detectar a interferência das metodologias de mistura;
- ✓ avaliar as propriedades morfológicas, químicas e mecânicas dos filamentos funcionais e das peças impressas;
- ✓ verificar a eficiência na degradação do antibiótico tetraciclina usando os protótipos fotocatalíticos produzidos por impressão 3D/FDM;
- ✓ analisar a efetividade condutiva dos dispositivos impressos em 3D com material condutivo;
- ✓ validar o reuso dos dispositivos funcionalizados impressos em 3D.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta um levantamento abrangente dos desafios tecnológicos atuais e das perspectivas para a tecnologia de impressão 3D em aplicações ambientais, destacando os dispositivos fotocatalíticos e os sensores eletroquímicos confeccionados via impressão 3D para degradação e detecção de contaminantes aquosos. O princípio da manufatura aditiva e os tipos de filamentos utilizados nessa tecnologia foram apresentados de forma genérica para contextualizar os leitores sobre a impressão 3D/FDM. Além disso, conceitos fundamentais sobre a problemática ambiental também foram abordados e quais os avanços no desenvolvimento de protótipos funcionais via impressão 3D para soluções ambientais. Isso evidencia a liberdade de design proporcionada pela impressão 3D, aliada as funcionalidades fotocatalíticas ou eletroquímicas que são possibilitadas pela incorporação de partículas nas matrizes poliméricas. Além disso, ao longo desta revisão, são discutidos os desafios atuais de cada dispositivo e as perspectivas futuras para que essa tecnologia evolua e atinja seu potencial máximo.

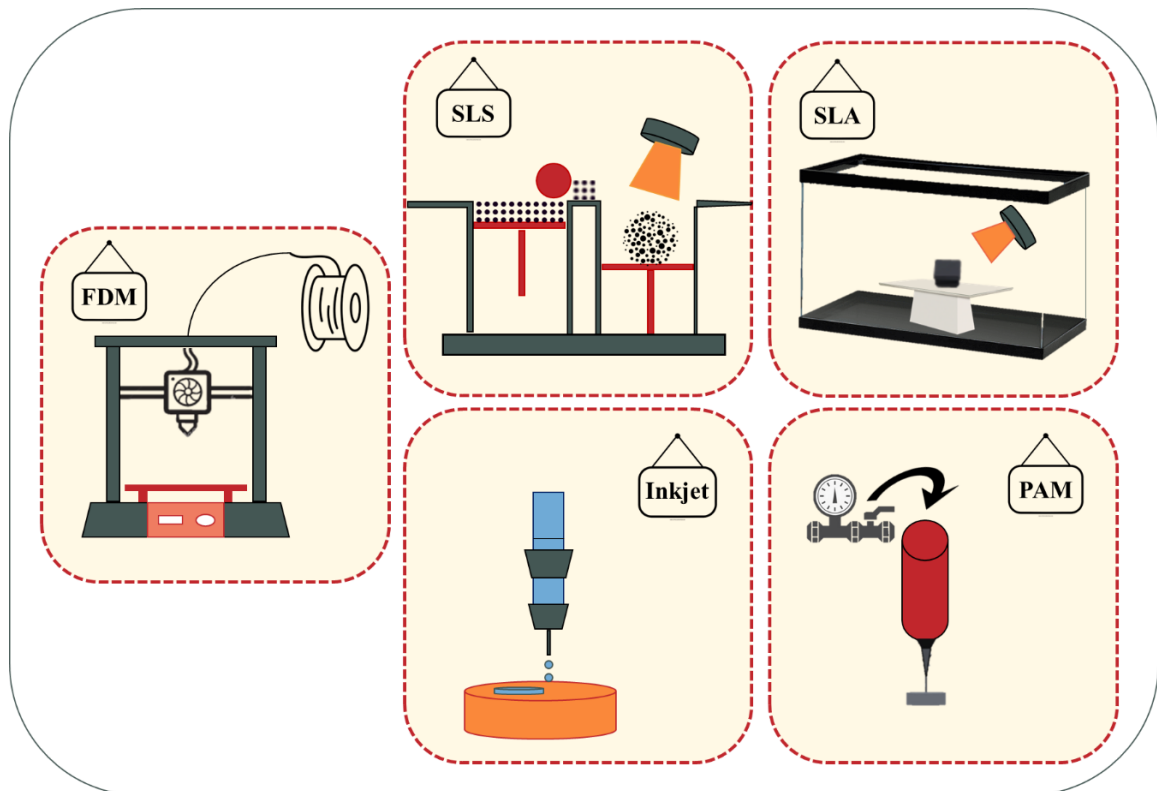
2.1 MANUFATURA ADITIVA

De acordo com a literatura, a tecnologia de impressão 3D pode ser considerada a próxima revolução industrial (ADEKUNLE *et al.*, 2023; TABASSUM; MIR, 2023). A evidência disso é que a acessibilidade de impressoras 3D para o uso industrial e para o público em geral cresceu dramaticamente nos últimos anos (CLAUDIC *et al.*, 2023; RAVI *et al.*, 2023). A impressão 3D, também conhecida como manufatura aditiva (MA), foi introduzida pela primeira vez em 1984 com a invenção de um dispositivo estereolitográfico inovador de Charles Hull. Porém, o seu uso só foi expandido depois que as impressoras 3D começaram a ser comercializadas (DONG, Y., 2017). À medida que novas e mais avançadas tecnologias foram emergindo, propriedades foram sendo aprimoradas. Além disso, um fator determinante deste processo é a capacidade de construir geometrias que não são acessíveis por técnicas de fabricação subtrativas, possibilitando a prototipagem rápida e ilimitada (MALLAKPOUR; AZADI; HUSSAIN, 2021).

As tecnologias de impressão 3D podem ser divididas em algumas categorias principais (Figura 1): modelagem por deposição fundida (FDM) (WENG *et al.*, 2016), estereolitografia baseada em laser (SLA) (VOET *et al.*, 2018), sinterização a laser (SLS) (AWAD *et al.*, 2020),

extrusão semi-sólida (SSE) (SEOANE-VIAÑO *et al.*, 2021a) e jato de tinta (*inkjet*) (ZHAO, P. *et al.*, 2021).

Figura 1 – Diagrama ilustrativo das principais tecnologias de impressão 3D utilizadas para a fabricação de protótipos: FDM, SLS, SLA, *inkjet* e PAM



Fonte: elaborado pela autora (2021)

O princípio de funcionamento das impressoras do tipo SLA 3D se baseia no uso de feixes de laser como fonte de luz ultravioleta. Em resumo, os polímeros/resinas fotossensíveis são expostos à intensa emissão luminosa e, assim, atuam como um reticulador, solidificando o líquido em objetos 3D (MAINES *et al.*, 2021). Nessa técnica, polímeros fotossensíveis são utilizados, como óxido de fosfina, poli(2-hidroxietil metacrilato), entre outros. As estruturas impressas com esta técnica são ótimas para sistemas microfluídicos pois possuem baixa rugosidade (ELKASABGY; MAHMOUD; MAGED, 2020). A técnica SLS é compatível para a produção de objetos à base de plástico, metal ou cerâmica. O método também utiliza um laser, gerando calor para unir as partículas de pó, solidificando o material camada por camada. Essa técnica apresenta maior custo quando comparada a outras técnicas. Entretanto, seu grande diferencial é a produção de peças em ligas metálicas ou cerâmicas (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021).

As impressoras SSE usam a técnica de extrusão de material, também conhecida como impressão por microseringa assistida por pressão (PAM), e está baseada na deposição de um gel ou de uma pasta em camadas sequenciais para criar o objeto 3D. A principal diferença deste método para os outros tipos de extrusão está nos materiais que podem ser explorados como matéria-prima, uma vez que o material de partida é semissólido ou semifundido. Devido a essas características, a técnica SSE é amplamente empregada na área médica, pois facilita a criação de estruturas vivas (com células, por exemplo) em função das temperaturas utilizadas para a impressão (SEOANE-VIAÑO *et al.*, 2021b).

A impressão *inkjet* imprime estruturas que se solidificam gota a gota, ou seja, este método é baseado na solidificação líquida. Assim, as gotas de tinta são borrifadas a partir do bico, depositando-se camada por camada, e essas camadas finas são solidificadas por meio da aplicação de ar frio ou luz UV. Os materiais geralmente usados são soluções e suspensões fundidas, polímeros, ceras e resinas (DUMPA *et al.*, 2021). O Quadro 1 expõe as principais vantagens e desvantagens de cada tipo de impressora 3D.

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens das tecnologias de impressão 3D

(continua)

Tipos	Vantagens	Desvantagens	Referências
FDM	<ul style="list-style-type: none"> - preço acessível das impressoras e dos filamentos; - facilidade de uso; - rapidez de impressão das peças; - capacidade de impressão de grandes volumes; - grande comunidade de usuários. 	<ul style="list-style-type: none"> - a temperatura limita o uso de materiais; - problemas de resolução das peças, deixando a marcação das camadas; - restrição de detalhes finos devido à limitação dos tamanhos de bicos. 	(DEB; JAFFERSON, 2021; FEKETE; RONKAY; LENDVAI, 2021; HELÚ; LIU, 2021; HU <i>et al.</i> , 2021; LU <i>et al.</i> , 2021; PATEL; SERAJUDDIN, 2021; YAO <i>et al.</i> , 2020)
SLA	<ul style="list-style-type: none"> - as peças apresentam alta resolução; - superfícies mais lisas em comparação com outras impressoras; - boa estanqueidade ao líquido e ao ar; - alta eficiência e economia de energia; - construção de camadas mais finas; - normalmente as máquinas SLA são menores e mais silenciosas. 	<ul style="list-style-type: none"> - toxicidade atribuída aos reticulantes fotossensíveis; - número limitado de resinas fotocuráveis; - normalmente é mais demorada; - custos comparativamente elevados; - a maioria das peças exige a utilização de suportes; - as resinas são mais frágeis e, por isso, não são recomendadas para protótipos funcionais ou testes mecânicos; - as resinas são limitadas em relação ao material e a cor. 	(KARAKURT <i>et al.</i> , 2020; LIU, Xiaoyan <i>et al.</i> , 2020; PHILLIPS <i>et al.</i> , 2020; ZHOU <i>et al.</i> , 2020)
SSE	<ul style="list-style-type: none"> - não há restrição de uso em altas temperaturas; - fabricação rápida; - pós-processamento mínimo; - relevante para aplicações de bioimpressão. 	<ul style="list-style-type: none"> - as estruturas estão sujeitas a encolhimento ou deformação como resultado da secagem pós-impressão. 	(AITA; BREITKREUTZ; QUODBACH, 2020; AITA <i>et al.</i> , 2020; ELBADAWI, M. <i>et al.</i> , 2021; MOHAMMED <i>et al.</i> , 2021)

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens das tecnologias de impressão 3D

(conclusão)

Tipos	Vantagens	Desvantagens	Referências
SLS	<ul style="list-style-type: none"> - utiliza os materiais na forma de pó sem a necessidade de qualquer processo de extrusão ou uso de solventes; - alto controle sobre a porosidade; - produção de objetos de alta resolução à temperatura ambiente; - permite o uso de materiais que não podem ser impressos por técnicas comuns. 	<ul style="list-style-type: none"> - degradação do material devido ao efeito de sinterização a laser; - a variedade de materiais flexíveis é limitada; - o tempo de produção é maior; - o custo é maior. 	(AWAD <i>et al.</i> , 2020; FINA <i>et al.</i> , 2017; SUN, S. <i>et al.</i> , 2021)
Jato de tinta	<ul style="list-style-type: none"> - são baratas; - proporcionam menos desperdício em comparação com métodos subtrativos; - resolução mais alta do que a impressão 3D em pó. 	<ul style="list-style-type: none"> - o processo de impressão é geralmente lento; - ejetado através de bicos muito pequenos (possibilidade de entupimento); - envolve custos maiores; - os parâmetros são de difícil controle. 	(LEE, H.-R. <i>et al.</i> , 2021; SIBUG-TORRES <i>et al.</i> , 2021; WAGNER <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: elaborado pela autora (2021)

Quadro 2 – Exemplos de áreas de aplicação da impressão 3D

(continua)

Campo de Pesquisa	Exemplos de Aplicação	Referências
Indústrias automotiva, aeronáutica e aeroespacial	Impressão de protótipos de peças	(BÖCKIN; TILLMAN, 2019; MAMI <i>et al.</i> , 2017; NICHOLS, 2019)
Engenharia civil e arquitetura	Impressão de modelos estruturais	(ADALOUDIS; ROCA, 2021; BOS <i>et al.</i> , 2016; FOTHERINGHAM, 2016; TAY; LI; TAN, 2019)
Eletroquímica	Células, eletrodos, supercapacitores, baterias e sensores	(GROSS; LOCKWOOD; SPENCE, 2016; CARDOSO <i>et al.</i> , 2018; FOO <i>et al.</i> , 2018; HAMZAH <i>et al.</i> , 2018b; ZHANG, F. <i>et al.</i> , 2017)
Armas	Fabricação e prototipagem	(KIM; KIM; AHN, 2019)
Ciências ambientais	Separação por membrana, dessalinização, tratamento de água, extração seletiva, produção de hidrogênio, painéis solares, detecção de poluentes, entre outros	(BALOGUN <i>et al.</i> , 2019; NADAGOUDA; GINN; RASTOGI, 2020; SU; PENG; SUN, 2015; TIJING <i>et al.</i> , 2020)
Ciências químicas	Ciência forense e microfluídica	(EBERT; THALI; ROSS, 2011; COCOVI-SOLBERG; WORSFOLD; MIRÓ, 2018; JANI <i>et al.</i> , 2021; WANG; PUMERA, 2021)
Medicina	Produção de implantes dentários e próteses, andaimes de tecidos e modelo pré-operatório	(ASKARI <i>et al.</i> , 2019; CARVALHO <i>et al.</i> , 2019; CHEN, Y. <i>et al.</i> , 2020; JARDINI <i>et al.</i> , 2014; MANNOOR <i>et al.</i> , 2013; MAZROUEI; VELASCO; ESFANDYARPOUR, 2020; MURPHY; ATALA, 2014; REBELO <i>et al.</i> , 2019; XING; ZHENG; DUAN, 2015)
Indústria de alimentos	Alimentos personalizados com propriedades sensoriais modificadas (textura, sabor, etc.)	(CHEN, H. <i>et al.</i> , 2019; MANTIHAL; PRAKASH; BHANDARI, 2019; RANDO; RAMAIOLI, 2021)

Quadro 2 – Exemplos de áreas de aplicação da impressão 3D

(conclusão)

Campos de Pesquisa	Exemplos de aplicação	Referências
Moda	Produção de roupas de alta tecnologia	(CHAKRABORTY; BISWAS, 2020; VANDERPLOEG; LEE; MAMP, 2017; WANG, S., 2020)
Equipamento de proteção pessoal	Produção rápida e de baixo custo, especialmente no período pandêmico	(JAFFERSON; PATTANASHETTI, 2021; MARACAJA <i>et al.</i> , 2020; STERMAN <i>et al.</i> , 2021; VAKHARIA <i>et al.</i> , 2021)

Fonte: elaborado pela autora (2021)

Apesar dos vários métodos apresentados anteriormente, a tecnologia mais popular e acessível das impressoras 3D é a FDM, na qual são utilizados filamentos à base de polímeros termoplásticos, como o ácido polilático (PLA) e o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Nesse processo, a matéria-prima (filamento polimérico) é aquecida acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g) e extrudada através do bico da impressora 3D, resultando em um processo rápido, fácil, de baixo custo e que possibilita a construção de estruturas com geometrias complexas (GRAJEWSKI *et al.*, 2021). Basicamente, o processo FDM de impressão 3D consiste na confecção de objetos físicos tridimensionais a partir de um modelo digital, podendo ser dividido em diferentes etapas. Primeiramente, o modelo 3D é desenhado utilizando um *software* CAD (*Computer Aided Design*). O arquivo gerado é convertido em um formato adequado para a impressão, ou seja, um arquivo .stl (linguagem de mosaico padrão ou estereolitografia). Em seguida, o arquivo .stl é transferido para um *software slicer*, onde é digitalizado e dividido em várias camadas consecutivas. Nesta etapa, é possível customizar sua impressão, alterando parâmetros que irão interferir diretamente na qualidade do objeto impresso. Alguns parâmetros que podem ser ajustados são: temperatura do bico e da mesa (dependendo do material utilizado), altura das camadas (inicial, do corpo do objeto e final), tipos de preenchimentos, porcentagem de preenchimento (para que o objeto fique maciço ou com vazios), velocidade de impressão, suporte para a impressão, entre outros. Com todas essas configurações de impressão ajustadas e definidas, um arquivo de código G é gerado (o código G, do inglês *G-code*, é uma linguagem de programação para ordenar máquinas a realizar alguma ação). Em seguida, a impressora 3D interpreta as coordenadas fornecidas pelo arquivo de código G e imprime as camadas, adicionando cada nova camada sobre a anterior. As etapas finais envolvem a remoção do objeto impresso 3D e o pós-processamento em que o material de suporte é removido, levando à finalização da peça. Assim, o objeto impresso em 3D pode ser usado no propósito para o qual foi projetado (Figura 2) (GROSS, *et al.*, 2014; MALLAKPOUR; TUKHANI; HUSSAIN, 2021).

Figura 2 – Detalhamento ilustrativo das etapas de prototipagem de uma peça para a impressão do tipo FDM



Fonte: elaborado pela autora (2021)

Desse modo, as técnicas de impressão 3D têm sido consideradas para aplicações em vários campos de pesquisa, como nas áreas biomédica, aeroespacial, eletrônica, automotiva, ambiental, processos químicos, entre outras (Quadro 2). Destacando a área ambiental, a tecnologia de manufatura aditiva vem sendo empregada para o tratamento de água e do ar, com a confecção, via impressão 3D, de membranas (BALOGUN *et al.*, 2019), de microrreatores (STEFANOV *et al.*, 2015) e de suportes catalíticos (VIDALES *et al.*, 2019). A eletroquímica também é uma das aplicações potenciais da impressão 3D a partir da fabricação de sensores eletroquímicos, explorando o design e a prototipagem rápida que resultam em baixo custo e alto desempenho de dispositivos eletroquímicos (AMBROSI e PUMERA, 2016). Além disso, a

impressão 3D apresenta mais uma possibilidade de interesse no contexto ambiental, que é a capacidade de reciclar resíduos e utilizá-los como matéria-prima (SUN, L. *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2020, 2021).

Pelas constantes pesquisas visando a implantação de novos conceitos, como redução do tempo de fabricação, maior qualidade dos desenhos impressos, busca por novos materiais (nanomateriais, biomateriais, materiais funcionais, materiais inteligentes e até mesmo reciclagem de matérias-primas), redução dos custos de produção e aumento da multifuncionalidade das estruturas impressas, as tecnologias de impressão 3D continuam a evoluir e expandir sua gama de aplicações. Em geral, esses avanços são necessários porque ainda existem muitas limitações, principalmente quando o objetivo garantir resolução em microescala e eficiência na incorporação de materiais ativos no material de base/suporte.

2.1.1 Materiais usados na impressão 3D/FDM

Diversas impressoras 3D estão disponíveis comercialmente com custos de aquisição e manutenção cada vez mais baixos (SAVI *et al.*, 2021). Como mencionado anteriormente, a modelagem por deposição fundida (FDM) é a tecnologia de impressão 3D mais comum e acessível (GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019). Desse modo, os filamentos constituem a matéria-prima usada neste tipo de impressora, que são distribuídos seletivamente por meio de um bico extrusor em uma plataforma de construção. Em geral, matérias-primas úteis para uso em um sistema de extrusão de impressão 3D/FDM são os polímeros termoplásticos, que podem ser fundidos com o aumento da temperatura e, logo após a impressão, solidificados (VAES e PUYVELDE, 2021). Em outras palavras, a impressão 3D/FDM emprega polímeros termoplásticos como matéria-prima para a fabricação de dispositivos, pois esses materiais entram em um estado moldável quando aquecidos e retornam ao estado sólido quando resfriados, tornando-os ideais para este tipo de tecnologia (SINGH; CHAWLA; SINGH, 2020; SCHÖNHOF *et al.*, 2021). Alguns exemplos de filamentos poliméricos que podem ser empregados no processo FDM incluem a acrilonitrila butadieno estireno (ABS) (ABEYKOON; SRI-AMPHORN; FERNANDO, 2020; MCCULLOUGH; YADAVALLI, 2013), o ácido polilático (PLA) (ARUNKUMAR *et al.*, 2021; HEIDARI-RARANI; RAFIEE-AFARANI; ZAHEDI, 2019), o polietileno de alta densidade (PEAD) (SCHIRMEISTER *et al.*, 2019), o polietileno tereftalato de etileno glicol

(PETg) (RUBAN *et al.*, 2022), o poliestireno (PS) (RYMANSAIB *et al.*, 2016), o polipropileno (PP) (BERTOLINO *et al.*, 2021), o policarbonato (PC) (PARK *et al.*, 2020), a policaprolactona (PCL) (SZOJKA *et al.*, 2017), a poliamida (Nylon) (ZHANG; FAN; LIU, 2020), o poli (éter-éter-cetona) (PEEK) (GENG *et al.*, 2019), a polieterimida (PEI) (LI, M. *et al.*, 2020), entre outros (GIBSON *et al.*, 2021; HUNT *et al.*, 2015). Destes, o ABS e o PLA são os dois materiais mais utilizados na impressão 3D/FDM (KARAKURT; LIN, 2020; MOHD PU'AD *et al.*, 2019).

Nesse contexto, a fim de definir os materiais que melhor atendam às necessidades do projeto, deve-se conhecer as vantagens e as desvantagens de cada polímero, avaliando-se os esforços que o material sofrerá, se necessitará de flexibilidade, de fluabilidade, de resistência mecânica ou térmica, entre outras. Sobretudo, para cada situação, o filamento precisa apresentar características específicas que garantam à peça as propriedades e a qualidade exigidas. Dessa forma, a avaliação dos parâmetros e propriedades é um passo crucial.

A temperatura de transição vítrea (T_g) representa uma destas propriedades e é o valor médio de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, a possibilidade de mudança de conformação. A T_g é responsável por muitas das propriedades termomecânicas dos polímeros e, portanto, torna-se uma das propriedades mais importantes (GOSWAMI *et al.*, 2021). O ABS possui a maior T_g , isto é, é o que melhor suporta o aumento de temperatura. Porém, o baixo valor de T_g também pode ser uma vantagem para o PLA, considerando que permite a impressão em impressora aberta (sem empenamento ou deformação) e com baixa temperatura da mesa (ainda assim, com boa aderência).

A taxa de fusão também é uma importante propriedade para a manipulação do material na extrusora, ela expressa o volume que flui em $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (WANG, S. *et al.*, 2018). Uma taxa mais alta indica uma viscosidade de material mais baixa e uma taxa mais baixa indica uma massa molecular mais baixa e/ou polímero menos ramificado. Além disso, valores muito baixos podem entupir a rosca de extrusão, assim como taxas muito altas podem causar instabilidade no diâmetro do material.

O ABS é derivado do petróleo e tem ponto de fusão mais alto do que o PLA. Esse polímero é formado pela copolimerização de três monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno. A acrilonitrila fornece resistência térmica, química e ao desgaste. O butadieno contribui para a tenacidade e a resistência ao impacto e o estireno tem a propriedade de rigidez, aparência superficial e proporciona facilidade no processamento (BEHERA e

THIRUMURUGAN, 2021). Em resumo, o estireno possui ótimas propriedades mecânicas e de processamento, versatilidade, flexibilidade, baixo custo e amplo uso em prototipagem rápida de moldagem por deposição fundida, tornando-o um material ideal para diversas aplicações no campo da engenharia em geral (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017). No entanto, o ABS também possui desvantagens (RUTKOWSKI e LEVIN, 1986), pois não é biodegradável, emite odores desagradáveis durante seu processamento e apresenta limitações críticas para aplicações em microfluídica e em biodispositivos.

Por outro lado, o PLA vem substituindo o ABS como o material mais comumente utilizado para a impressão 3D devido às suas características biodegradáveis (DAMINABO *et al.*, 2020). Esse polímero é considerado de fonte renovável, pois é derivado de plantas, geralmente obtido a partir do milho ou da cana-de-açúcar (YUEN, 2016). Além disso, o filamento de PLA tem se destacado devido à sua variedade de benefícios, como biocompatibilidade, baixo custo, não ser tóxico, de fácil processamento e com características verdes, uma vez que suas rotas de síntese empregam recursos renováveis (MANOJ PRABHAKAR *et al.*, 2020).

Embora o ABS e o PLA pareçam bastante semelhantes à primeira vista, eles diferem quando se trata de impressão. A principal diferença entre o ABS e o PLA é a temperatura de impressão. Em particular, o ABS requer temperaturas de processamento mais altas (210 °C – 260 °C) em comparação com o PLA (190 °C – 210 °C) (GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019). Outra diferença entre esses polímeros é que o ABS geralmente requer um gabinete ao redor do equipamento para reter o calor e bloquear o fluxo de ar. Este isolamento é necessário porque o ABS possui coeficiente de expansão térmica relativamente grande e, portanto, quando há combinação entre correntes de ar e altos gradientes térmicos, as peças racham ou deformam durante o processo de impressão (efeito *warping*) (PUGLIESE *et al.*, 2021). O PLA não precisa desse isolamento, nem de mesa aquecida. Em compensação, o ABS concede facilidade para acabamento posterior, seja com lixa ou processamento com acetona pura.

Além do uso de polímeros termoplásticos, estudos estão sendo realizados para a produção de novos materiais compósitos à base de polímero para FDM de baixo custo e com propriedades aprimoradas, fornecendo, assim, funcionalidades adicionais para peças impressas em 3D como, por exemplo, condutividade elétrica e propriedades fotocatalíticas (NGO *et al.*, 2018; VISKADOURAKIS; SEVASTAKI; KENANAKIS, 2018; ZHANG, H. *et al.*, 2020).

Dentro desse campo, algumas pesquisas se concentram na combinação de materiais poliméricos, como ABS/PLA, ABS/PC, PLA/PC e PE/PP (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015; MOHAN *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2012). Esta mistura de polímeros é um método fácil para criar novos materiais que combinam as propriedades de dois ou mais polímeros (GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019). Outras pesquisas discutem a incorporação de partículas metálicas, cerâmicas, fibras ou materiais piezoelétricos na matriz polimérica para produzir materiais compósitos com características aprimoradas e, conseqüentemente, um objeto funcional usando impressão 3D (BOPARAI; SINGH; SINGH, 2015; ISAKOV *et al.*, 2016; MASOOD; SONG, 2005). Assim, os pesquisadores têm a possibilidade de produzir seus próprios filamentos com propriedades aprimoradas a partir da fabricação de novos polímeros termoplásticos e os filamentos produzidos podem ser usados diretamente nas impressoras do tipo 3D/FDM (NIKZAD; MASOOD; SBARSKI, 2011). Para isso, uma extrusora do tipo parafuso simples ou duplo deve ser usada em uma etapa preliminar para a extrusão do filamento com diâmetro específico para que seja compatível com o tamanho do bico de impressão. A fabricação de filamentos também visa a sustentabilidade, pois possibilita a reciclagem de polímeros utilizando-os como matriz (MIKULA *et al.*, 2021; ZANDER *et al.*, 2019).

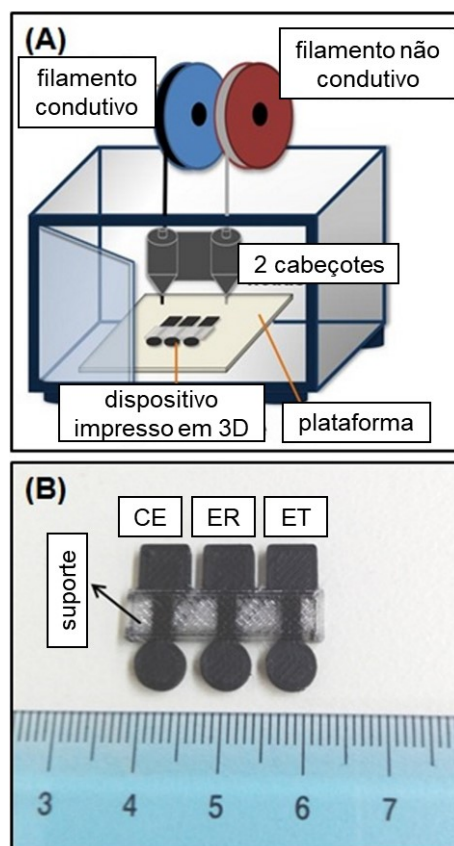
Embora inúmeras investigações tenham sido realizadas para a produção de filamentos funcionalizados para processamento de FDM, alguns fatores ainda são fundamentais para explorar o desempenho desses produtos. Para isso, a manutenção ou melhoria das propriedades físicas e mecânicas do filamento produzido, a seleção das micro- ou nanopartículas a serem utilizadas para trazer funcionalidades ao filamento, a investigação das proporções na mistura partículas/polímero, as suas devidas caracterizações antes e após a produção do filamento funcional e a possibilidade de modificação da superfície do protótipo após a impressão são alguns dos fatores essenciais para o estudo e desenvolvimento de filamentos funcionais (CARDOSO *et al.*, 2020b; FOSTER *et al.*, 2020; WEI *et al.*, 2015).

Nesse sentido, Iffelsberger *et al.* (2021) desenvolveram um filamento de grafite/PLA seguindo procedimentos que garantissem características compatíveis com as impressoras 3D. Assim, para se obter um filamento na espessura e uniformidade exigidas, eles dissolveram os grânulos de PLA em diclorometano e adicionaram o pó de grafite. Esta mistura foi sonicada e evaporada para formar um filme espesso. Este foi seco e cortado em pequenos pedaços e alimentado em uma extrusora. Para garantir maior homogeneidade, o procedimento de extrusão

foi repetido três vezes. Finalmente, o filamento resultante possuía um diâmetro de 1,5 mm, condutividade eletroquímica e flexibilidade suficiente para ser alimentado na impressora 3D.

Além da produção de novos filamentos funcionais, também é possível modificar os filamentos condutores que são comercializados. Neste sentido, Rocha *et al.* (2020) incorporaram micropartículas de Ni(OH)_2 ao filamento condutor comercial adquirido da Black Magic[®]. Vários testes de proporção foram realizados para obter a melhor condição sem reduzir as propriedades mecânicas do material resultante e o melhor resultado foi uma relação m/m de 1:10 (catalisador/polímero). Como resultado, este filamento produziu um sensor eletroquímico descartável para a detecção de glicose. Semelhantemente, Katseli, Economou e Kokkinos (2019) desenvolveram diretamente três eletrodos poliméricos condutores usando uma impressora 3D equipada com dois cabeçotes (bicos). Logo, isso proporcionou o uso de dois diferentes filamentos de forma simultânea: o PLA como filamento não condutor e o Proto-Paste[®] como filamento condutor. As peças fabricadas foram: eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra eletrodo (CE), conforme detalhado na Figura 3. A célula eletroquímica foi usada para determinar mercúrio e cafeína e o dispositivo também foi modificado para servir como um biossensor amperométrico de glicose integrado.

Figura 3 – (A) Ilustração esquemática do processo usando uma impressora 3D equipada com dois cabeçotes. (B) Fotografia do dispositivo integrado impresso em 3D



Fonte: Katseli; Economou; Kokkinos (2019)

Conforme mencionado anteriormente, outros materiais poliméricos podem ser utilizados para a mistura com nanomateriais. Honeychurch, Rymansaib e Iravani (2018) utilizaram o poliestireno com adição de nanofibra de carbono e flocos de grafite para produzir um material condutor. O eletrodo impresso foi usado para determinar traços de Zn em uma amostra de água potável. Contudo, o grande desafio na produção de novos filamentos funcionais é a quantidade de material que pode ser adicionada à matriz polimérica, pois o filamento pode se tornar quebradiço, o que representa problemas na etapa de impressão.

Além da eletroquímica, a fotocatalise heterogênea também é favorecida com a fabricação personalizada de filamentos funcionais, adicionando micro- ou nanopartículas fotocatalíticas a matrizes poliméricas. A alternativa dos protótipos impressos em 3D já possuem o semicondutor em sua composição se traduz em muitos benefícios aos processos fotocatalíticos, reduzindo etapas no processo de produção (deposição na superfície). Além

disso, a incorporação dos materiais pelo processo de mistura pode melhorar a estabilidade dos fotocatalisadores, evitando alterações em suas propriedades, principalmente quando inseridos no meio aquoso. Son *et al.* (2018) produziram um filamento com propriedades fotocatalíticas à base de ABS com óxido de zinco. A proporção usada na mistura foi de 50 % em peso de nanopartículas de ZnO (tamanhos de 20 nm - 40 nm) e 50 % em peso de grânulos do polímero ABS. As estruturas impressas foram testadas quanto à degradação do poluente orgânico azul de metileno e foram completamente degradadas após cerca de 120 min de reação, comprovando o bom desempenho fotocatalítico das peças impressas e evidenciando que esse desempenho foi dependente da morfologia das estruturas hierárquicas baseadas em ZnO. Além disso, assim como nos filamentos condutivos mencionados acima, a maior complexidade na produção desses filamentos fotocatalíticos reside na determinação da proporção da mistura de partículas fotocatalíticas com os polímeros visando a preservação de suas propriedades.

Ressalta-se que estes filamentos citados não são de uso exclusivo de impressoras 3D. Eles também podem ser inseridos em canetas 3D. João *et al.* (2020) produziram um sensor eletroquímico a partir de uma caneta 3D usando um filamento comercial (Proto-Paste[®]). Este sensor fabricado foi aplicado para monitoramento de chumbo e cobre em diferentes meios.

Portanto, a confecção de novos materiais adaptados à impressão 3D/FDM para aplicação numa área específica vai além dos polímeros convencionais, e muitos trabalhos na literatura demonstram importantes desenvolvimentos na esfera da impressão 3D, principalmente no que diz respeito a produção de filamentos funcionais. Dessa forma, os materiais poliméricos são candidatos que podem atender a muitos requisitos, pois são facilmente processados e também podem fornecer propriedades únicas ao novo material quando combinados com micro- e nanopartículas. Porém, mais estudos de aperfeiçoamento na produção de filamentos ainda são necessários, oferecendo novas oportunidades de pesquisa na área de fabricação dos filamentos personalizados para otimizar as proporções e determinar as características morfológicas e as propriedades físicas e mecânicas direcionadas a uma determinada aplicação (como, por exemplo, aplicações condutivas e fotocatalíticas).

2.1.2 Processos de mistura para produção de filamentos

Uma das maiores dificuldades mencionadas no tópico anterior é a determinação das melhores proporções entre as micro- ou nanopartículas e a matriz polimérica. Porém, além da

proporcionalidade, o método de mistura para a produção dos filamentos funcionais também é um fator que deve ser considerado.

A etapa de mistura dos materiais (polímero com partículas) não é apenas mais um passo metodológico na produção de protótipos, mas sim uma etapa complexa que deve envolver o conhecimento das características dos materiais constituintes para definir a melhor metodologia. Essas estratégias incluem a mistura e a polimerização *in situ* (Figura 4). A mistura é a abordagem mais simples para se preparar compósitos de polímero com material funcional e pode ser ainda subclassificada em mistura de solução e em mistura de fusão. A mistura de solução requer que o material funcional e o polímero sejam dispersos de forma estável em um solvente comum. No processo de mistura por fusão, os derivados são misturados em matrizes poliméricas fundidas sob cisalhamento intenso. E, por fim, o método de polimerização *in situ*, que envolve a colocação do material funcional junto com o iniciador e o monômero. Dessa forma, a nucleação e o crescimento polimérico ocorrem junto com o nanomaterial (SUN; SHI, 2012).

Figura 4 – Estratégias de mistura de polímero com material funcional usando os métodos de mistura ou polimerização *in situ*



Fonte: elaborado pela autora (2021)

Diante desse contexto, o procedimento mais adotado na literatura é a etapa de mistura baseada em solução (FOSTER *et al.*, 2020). O procedimento envolve as seguintes etapas: (1) o polímero é solubilizado com o uso de solventes; (2) o material funcional é disperso na matriz polimérica solúvel; (3) a mistura homogênea resultante (fase de solução) é recristalizada até todo o solvente evaporar. Detalhes mais específicos são adotados de acordo com cada caso como, por exemplo, o uso do moinho de facas para peletizar o compósito no tamanho desejado após a recristalização.

Muitos solventes podem ser usados nesse procedimento, dependendo do tipo de material a ser solubilizado (clorofórmio, xileno, diclorometano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, metanol, tetraidrofurano, entre outros). E essa é a principal desvantagem dessa metodologia, pois normalmente os solventes usados são altamente tóxicos, causando riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Devido a sua praticidade, a mistura por fusão também é uma solução bastante adotada. Nesse caso, destaca-se o uso de misturadores internos para a execução do procedimento (BERTOLINI *et al.*, 2020) ou o uso direto na extrusora de mono ou dupla rosca (KIM; MIURA; MACOSKO, 2010). Esse procedimento apresenta desvantagem em relação ao padrão de mistura, pois há a probabilidade de a mistura não proporcionar a homogeneidade requerida. Além disso, outra desvantagem é a limitação por temperatura de operação, pois alguns polímeros degradam à alta temperatura e ao cisalhamento.

Conforme já mencionado, é possível realizar a polimerização juntamente com o material funcional através do método de polimerização *in situ*. Nesse caso, a morfologia do compósito produzido pode ser controlada ajustando as condições de polimerização. Essa metodologia é usada para preparar compósitos como grafeno/nylon e grafeno/polianilina. A preparação de filamento funcional imprimível em 3D também pode ser executada por processo de síntese de compósitos usando precursores e dispersor para a homogeneização (WEI, Xiaojun *et al.*, 2015). Nesse caso, na dispersão é realizada a precipitação dos compósitos de interesse. Após, estes são separados, secos e moídos, dependendo das dimensões obtidas, para seguir para o processo de extrusão.

Em suma, a escolha do método mais indicado para cada situação deve considerar vários elementos como, por exemplo, a manutenção das propriedades de interesse de ambos os materiais constituintes da mistura e uma visão sustentável sobre o processo, evitando o uso de solventes que causam grande impacto ambiental e à saúde.

2.1.3 Parâmetros de impressão 3D/FDM

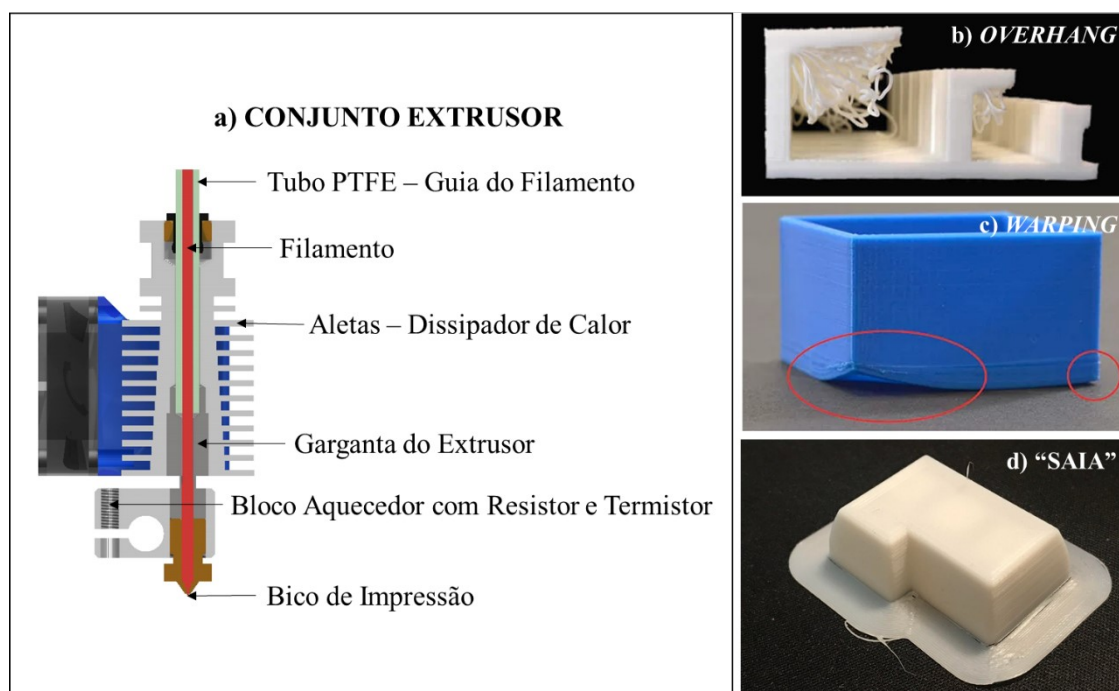
O princípio básico de funcionamento de uma impressora do tipo FDM é o aquecimento do filamento até a fusão. Dessa forma, o sistema de extrusão é o principal conjunto desse modelo de equipamento que é formado por vários componentes: tracionador (seu funcionamento e calibração são indispensáveis para abastecer a exata quantidade de filamento), dissipador de calor, bloco aquecedor e bico de impressão (Figura 5a).

Cada tipo de termoplástico apresenta características diferentes e, portanto, não basta apenas ajustar as temperaturas da mesa e do bico e iniciar o processo de impressão. Existem outros parâmetros a serem trabalhados além da temperatura (MOHAN *et al.*, 2017). De forma resumida destacam-se os efeitos *overhang* e *warping*. O primeiro ocorre quando uma nova camada de material é parcialmente suportada pela camada anterior em ângulos superiores a 60° de inclinação. Essa sustentação, quando não otimizada, pode comprometer o desenvolvimento da peça, resultando em uma má qualidade de impressão (Figura 5b). O segundo efeito consiste na contração do objeto impresso do centro para fora, gerando possíveis empenamentos (Figura 5c). Em ambos os casos, o problema pode ser resolvido de forma similar. No caso do PLA, o ideal é promover o resfriamento da peça durante a impressão. Porém, isso não se aplica ao ABS, porque ao se projetar ar frio nesse material, a peça também irá se deformar. Sendo assim, é importante que o trabalho seja realizado em um ambiente com controle do fluxo de ar (BHAGIA *et al.*, 2021; DOSHI *et al.*, 2022). Além destes, ainda há outros problemas que são comuns nessa técnica de impressão e que são bastante discutidos em fóruns da comunidade. Nesses casos, os ajustes devem ser feitos no *software* de *slicer*, sendo que o conhecimento de cada variável, seguido de sua otimização, é uma etapa fundamental no processo.

O ajustamento das camadas é um parâmetro que interfere diretamente na qualidade visual da peça. Normalmente, quanto maior essa espessura, pior a resolução, assim como uma maior velocidade de impressão também prejudica a resolução. Além disso, a primeira camada necessita de uma atenção especial, pois se ela não estiver bem estruturada pode prejudicar o desenvolvimento da peça como um todo. Os principais problemas que ocorrem com a primeira camada podem estar relacionados com um desses motivos: distância entre o bico de impressão e a mesa; superfície de deposição fria, com impurezas ou desnivelada; ausência de solução que promova a aderência e/ou subextrusão (falta de material) (MALDONADO-GARCÍA *et al.*, 2021). Também é possível adicionar uma “saia”, que se resume a uma borda externa delimitada

antes da impressão, que tem como finalidade melhorar a aderência do objeto na mesa, principalmente nas primeiras camadas de impressão (Figura 5d). Outro aspecto é o preenchimento da peça, que pode influenciar em várias características do protótipo final. Com essa ferramenta, é possível imprimir peças ocas e maciças. Além do mais, o tipo de preenchimento também pode ser selecionado e a variação dele pode contribuir diretamente com a resistência da peça (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015). Outro importante parâmetro de ajuste é o suporte de impressão que é necessário em geometrias mais complexas com ângulos inclinados. O tipo e a qualidade desse suporte também podem ser ajustados. Por fim, é importante que a retirada desse material (suporte) seja simples e não comprometa visualmente a peça principal devido às áreas de contato (PIEDRA-CASCÓN *et al.*, 2021).

Figura 5 - Componentes impressora 3D/FDM (a). Efeitos: *overhang* gerando emaranhado por inclinação excessiva (b); *warping* causando empenamento de bordas de peça devido ao resfriamento (c); e, técnica "saia" para melhor aderência (d)



Fonte: elaborado pela autora (2021)

Em resumo, conclui-se que a padronização dos parâmetros de impressão, estruturas de suporte, *slicer* e procedimentos de pós-processamento devem ser incorporados aos protocolos

de fabricação a fim de otimizar o objeto de interesse e as propriedades inerentes de acordo com o dispositivo projetado.

2.2 FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS APLICADOS A SOLUÇÕES AMBIENTAIS

Impulsionados pelos avanços na tecnologia de impressão 3D, os dispositivos impressos têm mostrado um futuro promissor em vários campos de aplicação, especialmente no campo de soluções ambientais. A impressão 3D é uma técnica que permite rápida prototipagem e fabricação, independentemente do tipo de geometria, proporcionando eficiência, versatilidade e baixo custo. Essa tecnologia vem sendo tema de muitos trabalhos presentes na literatura e possui grande potencial para aplicações relacionadas a soluções ambientais para detectar ou remediar compostos poluentes.

Verificou-se que, normalmente, são utilizados filamentos comerciais para a fabricação de peças 3D, principalmente ABS e PLA. Nesse caso, os objetos impressos apresentam um conceito mais demonstrativo, sem qualquer funcionalidade. Esta limitação foi superada com a produção e otimização de novos filamentos para fins específicos. Assim, estudos vêm sendo desenvolvidos para combinar a matriz polimérica com partículas que possuam propriedades fotocatalíticas ou condutoras, fazendo com que esses novos filamentos sejam aplicados na impressora 3D/FDM resultando em dispositivos funcionais.

2.2.1 Manufatura aditiva aplicada na fotocatalise heterogênea

A manufatura aditiva oferece recursos exclusivos de prototipagem que são de interesse na fotocatalise heterogênea. Alguns de seus benefícios são a liberdade de projeto, minimização de desperdícios, capacidade de fabricação de estruturas complexas, prototipagem rápida e aumento de sua área superficial ativa, que podem maximizar o desempenho do processo de fotocatalise heterogênea (GHOSAL *et al.*, 2022; LI, Jia; BOYER; ZHANG, 2022; LI, K. *et al.*, 2020; TIJING *et al.*, 2020).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (TiO_2 , ZnO , entre outros) por luz solar ou artificial (lâmpadas UV). Sendo assim, para que um semicondutor se torne um fotocatalisador é necessário que mude do estado estável para um estado excitado. De acordo com o arranjo da estrutura atômica dos semicondutores, é

estabelecida uma região sem estados energéticos disponíveis entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV), chamada de “*bandgap*”. Dessa forma, uma energia de ativação a partir dos fótons de luz solar ou ultravioleta igual ou superior a energia de *bandgap* é necessária para a geração dos pares elétron (e^-) - lacuna (h^+). Estes podem recombinar-se diretamente ou migrar para a superfície do semicondutor, induzindo reações de oxidação-redução e gerando radicais altamente reativos. Esse processo é eficiente para a degradação de inúmeros contaminantes, sendo frequentemente estudado como uma via de dissipação de fármacos e pesticidas de diferentes classes químicas (MAROGA MBOULA *et al.*, 2012; VRYZAS, 2018).

Nessa direção, a pesquisa utilizando a técnica de impressão 3D para a produção de peças fotocatalíticas está em um processo de otimização entre o estudo de diferentes geometrias e a eficiência do fotocatalisador (DALPONTE *et al.*, 2019; KHAN *et al.*, 2019; SBOUI *et al.*, 2017). Quando se realiza a impressão apenas do suporte e, posteriormente, faz-se a deposição da fase ativa na superfície, deve-se atentar a diversos requisitos, como uma boa adesão entre o substrato e o semicondutor e uma distribuição uniforme em toda a superfície sem interferir na eficiência do fotocatalisador. Além disso, é extremamente importante evitar que o fotocatalisador se desprenda do suporte na fase aquosa, uma vez que a recuperação de nanopartículas semicondutoras requer um procedimento de filtração complexo, resultando em um alto custo de processo (VYATSKIKH *et al.*, 2018). Com base no exposto, existem várias técnicas que podem ser aplicadas e algumas serão apresentadas com base em trabalhos publicados e outras que são hipóteses de aplicação e que possuem potencial para bons resultados.

Em 2019, estruturas de carbono-cerâmica impressas em 3D foram desenvolvidas com o objetivo de obter melhores propriedades fotocatalíticas (MEI *et al.*, 2019). Uma pasta cerâmica (pó de Al_2O_3 e resina fotossensível) foi usada para a impressão. Suportes em formatos quadrados, circulares e de losango foram impressos e recobertos com nanofolhas de MoS_2 esticadas ao longo da superfície. Os materiais impressos foram aplicados na degradação da rodamina B sob irradiação solar (simulada por uma lâmpada de Xe). Os resultados comprovaram que o sistema de suporte para o fotocatalisador apresentou excelente estabilidade e bons resultados de degradação, sendo possível reutilizá-lo pois a eficiência de degradação mostrou uma redução de 82,35 % após 5 ciclos. Assim, a eficiência da fotodegradação foi justificada pela efetiva dispersão do fotocatalisador no suporte e pela grande área de contato entre ele e o corante.

Mimerand, Li e Guo (2019) apresentaram uma metodologia de síntese e impregnação que combinou a síntese de núcleo-casca com a tecnologia de enxerto de plasma para revestir os substratos de PLA com as nanopartículas de ZnO. Assim, o uso de enxerto de plasma promoveu a imobilização permanente do ZnO no substrato e foi categorizado como processo limpo, ou seja, ambientalmente amigável. Além disso, as sínteses foram à base de água e à temperatura ambiente, proporcionando uma abordagem da química verde para a metodologia de fabricação de materiais.

Outra possibilidade é realizar a extrusão do semiconductor juntamente com o material de suporte (geralmente polimérico), produzindo a peça fotocatalítica em uma única etapa. Com isso, a alternativa de fabricar diferentes filamentos funcionais com propriedades fotocatalíticas é bastante interessante e permite uma variedade impressionante de estudos, destacando a otimização da composição dos filamentos funcionais fotocatalíticos, ou seja, a melhor relação entre a matriz polimérica e as micro- ou nanopartículas fotocatalíticas. Além disso, o desenvolvimento de semicondutores eficientes para a luz solar e a fabricação utilizando materiais de suporte que promovam a flutuação pode ser explorado. Também é importante investigar a resistência dos materiais para seu posterior reaproveitamento, garantindo melhor estabilidade dos semicondutores na matriz polimérica e a menor perda de material fotocatalítico.

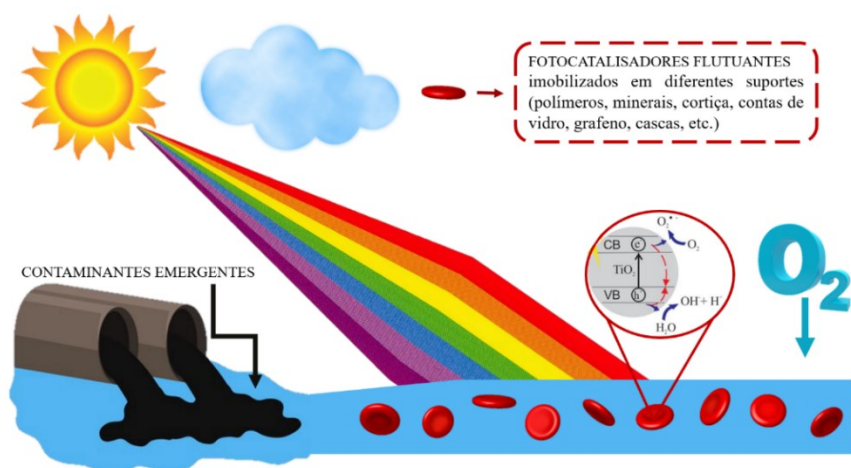
Nessa perspectiva, Sangiorgi *et al.* (2019) fabricaram e caracterizam filamentos funcionais para a produção de filtros fotocatalíticos (3D/FDM). Os filamentos fotocatalíticos de uma única etapa foram produzidos com PLA (como matriz polimérica) e dióxido de titânio (como semiconductor). Duas composições diferentes de PLA:TiO₂ (85:15 e 70:30) foram preparadas pela mistura de uma solução de ácido polilático com nanopartículas de dióxido de titânio. A mistura foi agitada vigorosamente e depois transferida para um evaporador rotativo convencional sob pressão reduzida. O material resultante foi seco, moído e extrudado (185 °C - 187 °C) usando uma extrusora de parafuso único para produzir filamentos de diâmetro adequado. Finalmente, os filtros fotocatalíticos à base de TiO₂ foram impressos em uma impressora 3D/FDM e testados na fotodegradação de alaranjado de metila para validar sua atividade fotocatalítica.

Outro ponto a ser avaliado é a morfologia das partículas funcionais a serem incorporadas na matriz polimérica. Sabe-se que a impressão 3D permite uma gama de possibilidades de estruturas hierárquicas para suporte usando filamentos funcionalizados com

o fotocatalisador. Entretanto, o formato das nanopartículas fotocatalíticas (nanopartículas, nanobastões, nanofios, nanotubos ou nanoflores) pode interferir na fabricação do filamento e, conseqüentemente, prejudicar o processo de impressão 3D. Nesta direção, Son *et al.* (2018) combinaram a impressão 3D/FDM e a síntese hidrotérmica, testando o comportamento de diferentes estruturas hierárquicas baseadas em ZnO, incluindo nanopartículas, nanobastões e nanoflores. O desempenho fotocatalítico das estruturas hierárquicas baseadas em ZnO foi verificado através da degradação do poluente orgânico azul de metileno. Os resultados mostraram que as estruturas exibiram excelente desempenho fotocatalítico e durabilidade. No entanto, as nanoflores de ZnO mostraram uma resposta mais rápida devido à sua maior superfície ativa em comparação com as outras estruturas hierárquicas estudadas.

Em outro trabalho, Vidales *et al.* (2019) exploraram a utilização dos fótons de luz solar através da fabricação de um fotocatalisador flutuante para a remoção de contaminantes no meio aquoso. De forma resumida, os fotocatalisadores flutuantes consistiam de material de baixa densidade, flutuando na superfície da água e aproveitando a luz solar irradiada. Como flutuava na interface ar-água, não havia necessidade de agitação, maximizando o desempenho do fotocatalisador e reduzindo custos energéticos, principalmente para aplicações *in situ* (Figura 6).

Figura 6 – Esquema ilustrativo da ação dos fotocatalisadores flutuantes



Fonte: elaborado pela autora (2019)

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos visando a remoção de contaminantes aplicando esse processo, que é econômico, eficiente, facilmente implantável e ambientalmente

favorável (KENNEDY *et al.*, 2023). No entanto, na maioria dos casos, o semicondutor é impregnado em suportes comerciais com uma quantidade limitada de geometrias disponíveis e uma baixa relação superfície/volume, uma desvantagem relevante para os fenômenos de superfície. Ademais, na literatura ainda há poucos estudos que utilizam polímeros como material de base/suporte para os fotocatalisadores.

Nesse contexto, destaca-se o estudo de Vidales *et al.* (2019) como um dos pioneiros no campo da remoção de contaminantes de águas residuais através da fotocatalise, utilizando um protótipo flutuante elaborado por meio da impressão 3D. Os filamentos foram preparados a partir de uma mistura de polietileno de baixa densidade (PEBD) e TiO_2 empregando três métodos diferentes: um misturador de cilindro quente, o solvente o-xileno e um surfactante aniônico para aumentar a dispersão do semicondutor no polímero antes da extrusão. A matriz polimérica utilizada (PEBD) apresenta densidade menor que a água, alta estabilidade e resistência à degradação. Os filamentos obtidos foram impressos na forma de placa ($180 \text{ mm} \times 77 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) e com três malhas diferentes ($25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 0,4 \text{ mm}$) em impressora 3D/FDM e foram avaliados para a degradação de ofloxacina e azul de metileno. Os autores utilizaram uma lâmpada ultravioleta para ativar os fotocatalisadores e, posteriormente, gerar radicais altamente oxidativos. De acordo com os resultados publicados, a eficiência de degradação a partir dos fotocatalisadores flutuantes impressos em 3D para o corante azul de metileno foi de 14 % em 120 min e para a ofloxacina obteve-se atividade fotocatalítica estável após três corridas. Dessa forma, o trabalho desenvolvido serve de base para futuras pesquisas na área visando a exploração de semicondutores eficientes, reduzindo os custos e permitindo o tratamento *in situ*. Convém ressaltar que esta técnica de produção de protótipos flutuantes contendo fotocatalisadores é muito vantajosa, pois o fotocatalisador não fica disperso em forma de pó na solução, evitando, assim, o complexo processo de separação e, também, permitindo a aplicação em casos de derramamento de óleo pois, nesse caso, os contaminantes permanecem na superfície da água e não ficam homogeneamente dispersos no *bulk* da solução.

No entanto, uma das limitações da aplicação dos protótipos flutuantes é a maximização da utilização dos fótons de luz solar. Dessa forma, uma solução simplificada é a utilização de fotocatalisadores que possuam intervalo de absorção óptica maior para as respostas de luz visível como, por exemplo, o ZnO (RAJENDRAN *et al.*, 2021). Outra alternativa é a incorporação de co-fotocatalisadores com *bandgaps* diferentes (AKHTAR; GHAFURI; RASHIDIZADEH, 2021; CHANG; LIN; LU, 2021) que pode resultar em aumento da taxa de

separação de cargas fotoinduzidas, baixa taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados, acréscimo na área superficial específica e melhores respostas fotocatalíticas para a luz visível.

A produção de peças impregnadas com fotocatalisador em uma única etapa também pode ser realizada nas impressoras 3D baseando-se na técnica de estereolitografia (SLA). Diante disso, Vyatskikh *et al.* (2018) utilizaram uma impressora 3D/SLA para produzir arquiteturas fotocatalíticas a base de titânio em uma única etapa de produção. O objetivo foi produzir materiais resistentes e autossustentáveis que permitissem o uso para a desinfecção de água doméstica fazendo uso da luz solar. A etapa final deste processo envolveu a pirólise das estruturas poliméricas contendo titânio impresso em um forno tubular. Os resultados foram surpreendentes, mostrando que a resistência das redes de titânio impressas em 3D foi superior à das espumas de titânio (densidades relativas comparáveis). Além disso, os autores também relataram que o material apresentava uma grande área superficial e potencial para uma eficiente desinfecção da água em todo o volume do reator empregando luz solar.

Convém salientar que a aplicação da impressão 3D com filamentos contendo fotocatalisadores não se limita apenas ao tratamento em meio aquoso, mas também tem sido usada com sucesso para remover contaminantes gasosos. Em um estudo publicado recentemente, NO foi removido usando um filtro de ar construído por impressão 3D do tipo *Direct Ink Writing* (DIW). O filamento fotocatalítico de pasta/tinta foi produzido com partículas de gC_3N_4 imobilizadas em polímeros não tóxicos e, posteriormente, extrudado. Os filtros impressos foram testados sob ação de irradiação de luz visível e mostraram excelente atividade fotocatalítica e capacidade de reutilização (XU *et al.*, 2020).

Nesse contexto, também é possível explorar a combinação de propriedades e funcionalidades na fabricação de novos materiais para a impressão 3D/FDM, resultando em um material composto que pode ser ainda mais eficiente para aplicações específicas. No caso do tratamento de efluentes, um dos exemplos seria a combinação da atividade biocida da prata com as propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio para o revestimento de estruturas impressas em 3D, explorando a sinergia entre esses materiais com diferentes geometrias e, conseqüentemente, obtendo uma elevada capacidade de degradação (BERNASCONI *et al.*, 2019).

Diante desses estudos, fica evidente que a tecnologia de impressão 3D vem ganhando espaço e sendo aplicada na produção de substratos para o tratamento de água e ar. Entretanto,

mais estudos precisam ser desenvolvidos para que essa tecnologia atinja seu potencial máximo, sendo necessário o desenvolvimento de procedimentos sistemáticos para a produção de filamentos funcionalizados e para a determinação das melhores proporções entre o material de base e as partículas do fotocatalisador. Dessa forma, os dispositivos fabricados pela técnica 3D/FDM usando filamentos funcionalizados com propriedades fotocatalíticas podem ser aplicados em escala laboratorial e até mesmo industrial. Mas para tal, é necessário melhorar a sinergia entre a tecnologia de impressão com os mais variados materiais para que esse método se torne ainda mais eficiente.

2.2.2 Dispositivos com propriedades eletroquímicas

Além dos dispositivos com propriedades fotocatalíticas, dispositivos com propriedades eletroquímicas também vêm sendo confeccionados por impressão 3D. A eletroquímica abrange fenômenos químicos associados com a transferência de carga na interface eletrodo-solução, bem como a transformação de energia química em energia elétrica e vice-versa. O eletrodo onde ocorre a reação redox é chamado de eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência possui potencial constante e tem como função controlar o potencial aplicado no eletrodo de trabalho. Os eletrodos de pseudoreferência apresentam a mesma atribuição dos eletrodos de referência; no entanto, o potencial vai variar dependendo da solução utilizada na célula eletroquímica. Por outro lado, o contraeletrodo/eletrodo auxiliar tem como objetivo fechar o circuito elétrico (POINTER MALPASS; DE JESUS MOTHEO, 2021).

Atualmente, várias técnicas de detecção de compostos são empregadas e estas apresentam resultados muito precisos, como é o caso da cromatografia. No entanto, essas apresentam desvantagens inerentes, como a intensa preparação laboratorial e das amostras, profissionais qualificados para operar os equipamentos, entre outras limitações. Diante disso, é crucial a detecção instantânea da presença de diferentes compostos utilizando dispositivos mais econômicos, portáteis, sensíveis e seletivos, principalmente para aplicações no meio aquoso, possibilitando o emprego de medidas corretivas imediatas quando a presença de contaminantes excedem os limites permitidos (JOSHI *et al.*, 2022). Desse modo, os sensores eletroquímicos têm desempenhado um papel fundamental e indispensável em diversas atividades, como na saúde, na química, na agricultura, na área aeroespacial, no meio ambiente, etc., pois eles são praticamente uma extensão dos sentidos naturais humanos (ELBADAWI, Moe *et al.*, 2020).

Os eletrodos podem ser fabricados com diferentes materiais e processos, mas a tecnologia de impressão 3D vem emergindo como uma aplicação chave para sua fabricação. Atualmente, existe um grande número de pesquisas em andamento e trabalhos já publicados na fabricação e aplicação desses eletrodos impressos em 3D. As principais vantagens da utilização de tecnologias de impressão 3D em eletroquímica são os preços reduzidos, a facilidade de uso, a rapidez das análises e a grande versatilidade, facilitando a construção de complexos sistemas de medição. Assim, esses dispositivos podem ser explorados na produção de eletrodos condutores, para processos redox e catalíticos, para a construção de células voltamétricas ou sistemas meso e microfluídicos, entre outros (AMBROSI; PUMERA, 2016; MUÑOZ; PUMERA, 2020; O'NEIL, 2020).

Os eletrodos produzidos via impressão 3D possuem diversas vantagens, como a facilidade de customização e a rápida prototipagem, com infinitas geometrias e combinações de materiais (HAMZAH *et al.*, 2018a). Isso resulta em uma ampla gama de aplicações, como na eletroquímica forense (JOÃO *et al.*, 2021), na nuclear forense (URBANOVÁ; PUMERA, 2020), em células de biocombustível (U.S; GOEL, 2020), na detecção de explosivos (CARDOSO *et al.*, 2019), na análise de fluidos biológicos (CARDOSO *et al.*, 2020a), etc.

Atualmente, trabalhos publicados relatam que os eletrodos impressos em 3D podem ser fabricados de duas maneiras diferentes. A primeira é com o uso de filamentos condutores comercialmente disponíveis, como o Black Magic[®] e o Proto-Paste[®]. Esses filamentos condutores comerciais são materiais à base de PLA ativados com grafeno ou carbono. A segunda abordagem para produzir os eletrodos impressos em 3D, mas não menos importante, parte da produção customizada dos próprios filamentos condutores, ou seja, a combinação de uma matriz polimérica com partículas que apresentam propriedades condutivas. Independentemente do tipo de filamento, o método continua sendo vantajoso, pois possui um custo significativamente menor do que outros processos para a produção de dispositivos eletroquímicos. Porém, os eletrodos de trabalho impressos em 3D geralmente precisam ser ativados antes do uso para garantir medições confiáveis. Assim, diversas metodologias de ativação são aplicadas, como a oxidação ou a redução eletroquímica, a modificação de superfície por eletrodeposição de filmes finos, a ativação química, entre outras. Portanto, apesar dos avanços que os eletrodos eletroquímicos impressos em 3D estão trazendo para o campo científico, alguns desafios ainda precisam ser enfrentados para que esses dispositivos atinjam seu potencial máximo.

Castro *et al.* (2020) relataram a fabricação de um eletrodo condutor impresso em 3D que funciona como um sensor voltamétrico usando o filamento Black Magic[®] disponível no mercado. A superfície impressa em 3D foi usada para a detecção simultânea de chumbo e antimônio. Os autores afirmaram que não houve necessidade de modificação da superfície para obter uma detecção mais sensível. Além disso, a plataforma de extrusão impressa também foi utilizada como amostrador, podendo os dispositivos serem reaproveitados, garantindo bom desempenho eletroquímico em até três ciclos de uso. Foster *et al.* (2020) exploraram a fabricação, caracterização e aplicação do filamento produzido com PLA como matriz polimérica variando a quantidade do material condutor, nesse caso o grafite, em 1 %, 5 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 % e 40 % em peso. O objetivo foi analisar e quantificar o desempenho eletroquímico, garantindo a capacidade e a qualidade da impressão. Assim, este material foi caracterizado e aplicado na detecção eletroquímica de chumbo (II) e cádmio (II). Apesar da alta carga de material condutor, os autores verificaram que foi possível imprimir sem rupturas no filamento. Bernasconi *et al.* (2019) combinaram a tecnologia de impressão 3D com protótipos microrobóticos para a desinfecção de água. Os autores aplicaram diferentes camadas metálicas na superfície de peças impressas em 3D por deposição eletrolítica para conferir condutividade ao objeto, transmitindo as funcionalidades necessárias. No Quadro 3 são apresentados alguns estudos que utilizaram a impressão 3D para produzir materiais para detecção.

O progresso atual tem mostrado que a impressão 3D oferece diversas vantagens para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos de detecção aplicados nas mais diversas áreas. A principal limitação é a necessidade de tratamento da superfície dos dispositivos impressos 3D/FDM para melhorar seu desempenho eletroquímico. As estratégias visam fabricar filamentos contendo modificadores químicos dentro da matriz polimérica. Além disso, esse tratamento de superfície também pode ser realizado a partir da inserção de catalisadores bioquímicos e químicos, polimento mecânico em superfícies impressas em 3D, entre outras técnicas de modificação. Outra dificuldade é a disponibilidade limitada de materiais comerciais com propriedades condutoras. Por exemplo, não há filamento comercial à base de nanotubos de carbono (NTCs). Este material (NTCs) se destaca por sua elevada área superficial, elasticidade e alta condutividade elétrica, sendo uma excelente alternativa para filamentos condutores. Assim, existem muitas oportunidades para propor novos filamentos condutores que podem gerar sensores eletroquímicos eficientes.

Apesar dos avanços significativos dessa tecnologia, ainda há um extenso percurso a percorrer para que os dispositivos de impressão 3D alcancem seu pleno potencial. Nesse sentido, a fabricação dos mencionados dispositivos requer um cuidadoso projeto em relação à seleção de materiais, precisão de impressão e processo de aplicação. De maneira geral, é evidente que a impressão 3D está ganhando cada vez mais popularidade, porém continua sendo uma tecnologia desafiadora, apesar dos esforços encontrados na literatura. Portanto, estudos interdisciplinares são necessários, uma vez que ainda existem lacunas que precisam ser preenchidas e otimizadas.

Quadro 3 – Processos de produção de estruturas impressas em 3D para aplicações em eletroquímica (eletrodos e células)

(continua)

Procedimento	Materiais	Aplicação	Referência
Fabricação de filamento com matriz polimérica (FDM - Modelagem por Deposição Fundida)	PLA e pó de grafite (1 a 60 % em peso)	Detecção de SARS-CoV-2	(STEFANO <i>et al.</i> , 2022)
	PLA (75 %) e grafite (25 %)	Detecção simultânea de chumbo (II) e cádmio (II)	(FOSTER <i>et al.</i> , 2020)
	PLA (92 %) e grafeno (8 %)	Arquiteturas de armazenamento de energia eletroquímica	(FOSTER <i>et al.</i> , 2017)
	Poliestireno (80 %), nanofibra de carbono (10 %) e micropartículas de flocos de grafite (10 %)	Sensoriamento voltamétrico em meios aquosos e para detecção de metais pesados	(RYMANSAIB <i>et al.</i> , 2016)
	Pastilhas de poliestireno (4 g), nanofibra de carbono (0,5 g) e flocos de grafite (0,5 g)	Determinação de concentrações de Zn ²⁺ em água	(HONEYCHURCH, RYMANSAIB e IRAVANI, 2018)
	ABS (55 % em peso) e pó de grafite (45 % em peso)	Quantificação eletroanalítica de paracetamol em produtos farmacêuticos	(PETRONI <i>et al.</i> , 2021)
	Filamento de PLA contendo grafeno	Monitoramento amperométrico contínuo de H ₂ O ₂	(ROCHA, R. G. <i>et al.</i> , 2020)

Quadro 3 – Processos de produção de estruturas impressas em 3D para aplicações em eletroquímica (eletrodos e células)

(continua)

Procedimento	Materiais	Aplicação	Referência
Filamento comercial (FDM - Modelagem por Deposição Fundida)	Grafeno/PLA (filamento Black Magic [®] comercialmente disponível) Negro de fumo/PLA (filamento ProtoPaste [®] comercialmente disponível)	Detecção eletroquímica de 1-naftol	(MANZANARES-PALENZUELA <i>et al.</i> , 2019)
		Monitoramento de bisfenol A	(KALINKE <i>et al.</i> , 2022)
		Medições de estradiol e progesterona em urina artificial	(DUARTE <i>et al.</i> , 2022)
		Determinação de adrenalina em amostras de urina artificial	(SILVA-NETO; DIAS; COLTRO, 2022)
		Detecção eletrocatalítica de dopamina	(DOS SANTOS <i>et al.</i> , 2019)
		Detecção de metais	(ROCHA, D. P. <i>et al.</i> , 2020)
		Eletrodos para quantificação de traços de Hg, Pb e Cd	(WALTERS <i>et al.</i> , 2020)
		Determinação de compostos fenólicos	(SILVA <i>et al.</i> , 2020)
		Reação de evolução de hidrogênio	(BROWNE; NOVOTNY; PUMERA, 2018)
		Detecção eletroquímica de ácido pícrico e ácido ascórbico	(PALENZUELA <i>et al.</i> , 2018)
		Redução eletrocatalítica de H ₂ O ₂ e suas propriedades de detecção	(KATIC <i>et al.</i> , 2019)
Obtenção de hidrogênio	(IFFELSBERGER, NG; PUMERA, 2020)		

Quadro 3 – Processos de produção de estruturas impressas em 3D para aplicações em eletroquímica (eletrodos e células)

(conclusão)

Procedimento	Materiais	Aplicação	Referência
(SLM – Fusão Seletiva a Laser)	Ti-6Al-4V; i) polipirrol; ii) eletrólito constituído por polímero PVA-H ₃ PO ₄	i) eletrodo capacitivo; ii) supercapacitor interdigitado	(ZHAO, C. <i>et al.</i> , 2014)
	Eletrodos de aço impressos em 3D e modificados superficialmente com ouro e bismuto	Análise <i>stripping</i> de Pb e Cd	(LEE; AMBROSI; PUMERA, 2017)
	Eletrodo de aço inoxidável revestido com uma película de ouro	Detecção de fenóis	(CHENG <i>et al.</i> , 2017)
	Aço inoxidável recoberto com uma fina película de ouro	Detecção eletroquímica do analgésico acetaminofeno e do neurotransmissor dopamina em soluções aquosas	(LIYARITA; AMBROSI; PUMERA, 2018)
	Aço inoxidável recoberto com ouro	Detecção de explosivos nitroaromáticos e de agentes que afetam o sistema nervoso (nitroaromáticos 2,4,6-trinitrotolueno, 2,4-dinitrotolueno e fenitroton)	(TAN <i>et al.</i> , 2017)
Metal e polímero (SLM – Fusão Seletiva a Laser e FDM – Modelagem de Deposição Fundida)	Eletrodos de aço inoxidável e componentes plásticos da célula eletrolisadora (PLA), deposição de filme de ferro/níquel e deposição de filme de MoS ₂ dopado com níquel na superfície	Eletrolisador de água	(AMBROSI; PUMERA, 2018)

Fonte: elaborado pela autora (2021)

2.3 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

Até este estágio foram discutidos temas relacionados à impressão 3D, como os princípios, os filamentos utilizados para a impressão 3D/FDM, os avanços na fabricação de filamentos funcionais a partir do processo de mistura entre micro- ou nanopartículas com a matriz polimérica e a fabricação de dispositivos aplicados para a detecção e a remediação ambiental (dispositivos com propriedades condutivas e fotocatalíticas, respectivamente). Porém, o presente tópico surge para contextualizar e justificar a aplicação dos dispositivos mencionados à luz da problemática ambiental.

Atualmente, as estações de tratamento de água (ETA's) vivenciam grandes desafios na otimização de tecnologias de tratamento a fim de evitar problemas de saúde pública e garantir a sustentabilidade ambiental devido à presença de contaminantes emergentes (CE's). Esses desafios são ainda maiores devido aos fatores que influenciam diretamente na qualidade dos recursos hídricos, como o crescimento populacional, a menor disponibilidade de fontes de água, a deterioração devido ao uso da terra e pelas mudanças climáticas (TEODOSIU *et al.*, 2018).

Os CE's são uma classe muito complexa e numerosa de compostos, englobando agrotóxicos, produtos farmacêuticos e de uso pessoal, surfactantes, pesticidas, hormônios, entre outros (DELGADO *et al.*, 2019; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014; VIDALES *et al.*, 2019). Normalmente, esses poluentes estão em nível traço no meio aquoso, dificultando sua detecção e remoção. Além disso, poucos países possuem normativas que determinam o nível máximo aceitável em águas de abastecimento e residuais para esses poluentes.

Além disso, em decorrência do crescimento exponencial da população humana intensifica-se a necessidade de aumentar a produção de alimentos e, com isso, o intenso uso de pesticidas nas plantações agrícolas. A aplicação extensiva desses produtos possui vários efeitos negativos, causando preocupações generalizadas devido à sua persistência no ambiente e efeitos adversos na vida selvagem e no homem (BILAL; IQBAL; BARCELÓ, 2019). Normalmente, os pesticidas são transportados a jusante dos campos agrícolas para as águas superficiais através do escoamento superficial e da drenagem. Moreno-González *et al.* (2013) observaram a entrada sazonal de poluentes emergentes em uma lagoa costeira do Mediterrâneo, sendo que os resultados mostraram a predominância de inseticidas no verão e herbicidas no inverno. Além disso, a entrada de pesticidas foi particularmente relevante durante os períodos de fortes chuvas. De acordo com um estudo exploratório publicado por López-Dorval *et al.* (2017), a presença

de pesticidas foi detectada em um reservatório urbano localizado na região metropolitana de São Paulo. Um levantamento conduzido pelo Ministério Público de Santa Catarina detectou a presença de 26 tipos diferentes de pesticidas, herbicidas e outros compostos químicos nas águas de abastecimento de 41 dos 85 municípios analisados, sendo que, em alguns casos, foi constatada a presença de mais de um CE na mesma amostra (OJC, 2022)

Nesse contexto, uma categoria muito comum de compostos emergentes (CEs) encontrados nas águas é a dos produtos farmacêuticos. Esse aumento na detecção dos CEs está principalmente associado ao descarte de produtos de higiene pessoal, resíduos hospitalares e medicamentos terapêuticos (VERLICCHI *et al.*, 2010). Os fármacos mais consumidos e frequentemente encontrados em águas superficiais e residuais são os antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, reguladores de hormônio, medicamentos psiquiátricos e betabloqueadores. Apesar da diversidade de substâncias pertencentes a esse grupo, acredita-se que os antibióticos sejam uma preocupação significativa, uma vez que sua liberação no meio ambiente pode contribuir para o aumento da resistência bacteriana (POURETEDAL; SADEGH, 2014).

A tetraciclina (TC) ocupa o segundo lugar no ranking dos antibióticos mais produzidos e utilizados. Este antibiótico é eficaz contra a maioria das bactérias patogênicas de interesse da saúde animal e humana. No entanto, apenas quantidades limitadas de TC são absorvidas por organismos vivos e acabam integrando as matrizes ambientais através da excreção, seja como TC pura ou na forma metabolizada (CAO *et al.*, 2019; JING *et al.*, 2014).

Portanto, fica evidente a necessidade da busca de novos recursos e novas tecnologias para a remediação ambiental das águas residuais e de abastecimento. Uma das novas tecnologias que vem sendo bastante discutida na literatura atual é o uso da impressão 3D para a confecção direta de dispositivos de baixo custo. Essa tecnologia é vantajosa ambientalmente, eficiente em termos de degradação e promissora economicamente, uma vez que facilita e possibilita o tratamento *in situ* de contaminantes emergentes usando fotocatalisadores flutuantes e luz solar como fonte de fótons para promover a excitação dos semicondutores. Dessa forma, a impressão 3D pode ser usada na fabricação de fotocatalisadores flutuantes com maior eficiência, resistência e durabilidade.

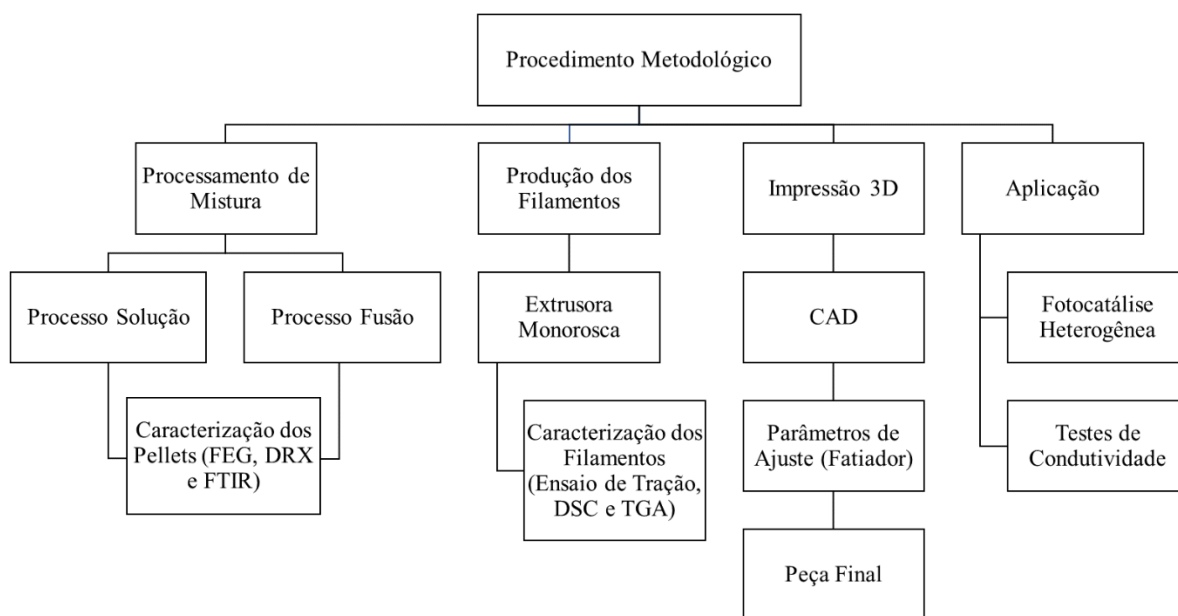
Com base no exposto neste capítulo, este estudo foi desenvolvido com o objetivo de oferecer respostas e percepções inovadoras no campo da fabricação de filamentos funcionalizados destinados ao uso em impressoras 3D visando a produção de dispositivos voltados para a detecção e remediação de contaminantes emergentes presentes em meios

aquosos. A seguir, serão apresentados, de forma detalhada, os métodos desenvolvidos nesta pesquisa, incluindo uma descrição completa dos procedimentos experimentais empregados.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho está dividido em quatro etapas principais, conforme ilustrado no fluxograma apresentado na Figura 7. Em resumo, o processo de fabricação dos filamentos funcionais envolve a mistura por fusão e solução de *pellets* de polímeros (ABS e PLA) e partículas funcionais em pó (TiO_2 , ZnO e Gr-O), resultando em um compósito. Posteriormente, o material foi submetido a um processo de secagem em estufa e extrusão para a obtenção de filamentos funcionais. Por fim, utilizando a manufatura aditiva (FDM), foram confeccionadas peças fotocatalíticas e condutivas, que foram aplicadas na degradação de contaminantes emergentes e em testes de condutividade.

Figura 7 – Fluxograma explicativo das principais etapas da pesquisa



Fonte: elaborado pela autora (2021)

As etapas experimentais foram realizadas no Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, no laboratório do Grupo de Nanoestruturas e Polímeros (GNEP) do Departamento de Química da FURB, no Laboratório de Materiais (LabMAT) e na Divisão de Processamento de Materiais Cerâmicos (CERMAT), ambos do Departamento de Engenharia Mecânica e Engenharia de Materiais da UFSC.

3.1 MATERIAIS

As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foram disponibilizadas pelo professor Dr. Humberto Gracher Riella através da empresa Uniex Indústria Química LTDA., que possui uma unidade de produção em escala industrial, e foram sintetizadas pelo processo soloquímico. Estas possuem tamanho médio de cristalito em torno de 25 nm, quantificado pelo método *double-Voigt* e faixa de tamanho médio de partículas de 25 nm a 30 nm, medido através do *software* ImageJ com base nas imagens de TEM (GUSATTI *et al.*, 2015).

O óxido de grafite (Gr-O) e os nanotubos de carbono (NTC) foram fornecidos pelo Grupo de Nanoestruturas e Polímeros (GNEP) da Universidade Regional de Blumenau (FURB).

O dióxido de titânio (TiO₂) usado foi da marca Neon e com teor de pureza > 98% e a acetona P.A (CH₃COCH₃) da marca Dinâmica. A tetraciclina (fórmula molecular C₂₂H₂₄N₂O₈ e massa molecular de 444,43 g·mol⁻¹) foi obtida da Sigma-Aldrich (Brasil) com pureza ≥ 98%. As soluções de trabalho foram preparadas usando água ultrapura Milli-Q[®].

Os *pellets* de ABS (Terluran[®] GP-22) foram adquiridos da empresa Filmaq 3D (Curitiba, PR, Brasil). Conforme ficha técnica, o ABS apresenta temperatura de fusão de 220 °C, temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 100 °C, taxa de fusão de 19 cm³·10 min⁻¹ e massa específica igual a 1,04 g·cm⁻³.

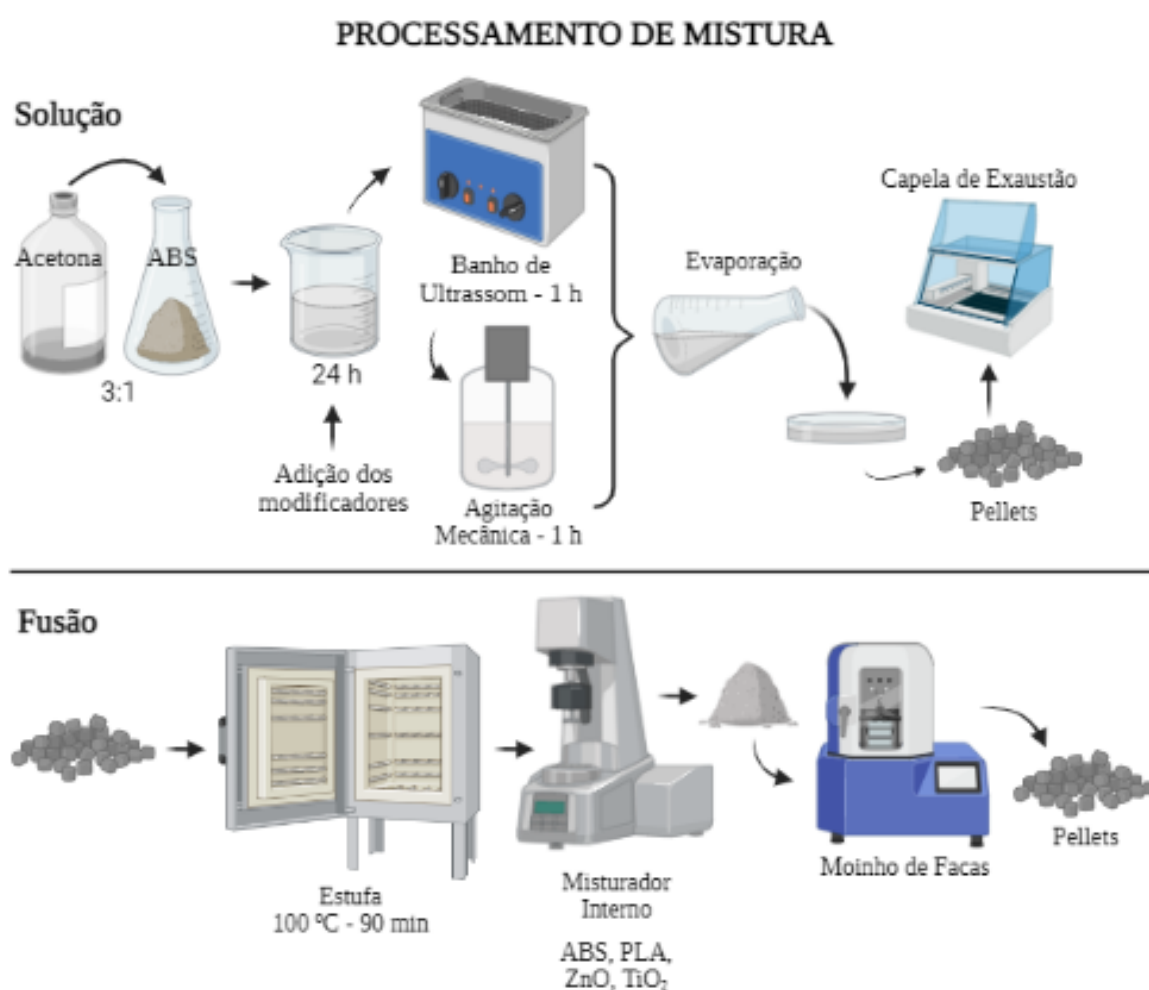
O PLA virgem utilizado foi adquirido da empresa 3DLAB (Betim, MG, Brasil). Segundo dados do fornecedor, o PLA possui temperatura de fusão de 180 °C, T_g igual a 60 °C e massa específica igual a 1,24 g·cm⁻³. Importante salientar que a empresa não divulga especificações detalhadas da composição. Porém, esses *pellets* são desenvolvidos especificamente para a produção de filamentos para uso em impressoras 3D.

3.2 PROCESSAMENTO DE MISTURA POLÍMERO E NANOPARTÍCULAS

A preparação da mistura foi conduzida utilizando-se duas abordagens distintas: fusão e solução. No processo de solução foram empregadas misturas à base de ABS, exigindo a dissolução do polímero em acetona. Adicionalmente, algumas amostras foram preparadas por fusão, permitindo a comparação dos resultados obtidos por meio da caracterização e aplicação dos materiais. Nas blendas contendo PLA e ABS, a mistura foi realizada exclusivamente pelo

método de fusão, evitando-se o uso de dois solventes e, conseqüentemente, reduzindo o impacto ambiental do processo de produção. Assim, o principal objetivo da produção dos materiais foi realizar uma análise comparativa entre os processos de mistura e avaliar as propriedades do produto final em relação às variações dos materiais constituintes. Para facilitar a compreensão, os detalhes de cada etapa do procedimento metodológico de mistura estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Ilustração das principais etapas dos processamentos de mistura



Fonte: elaborado pela autora em Biorender.com (2022)

3.2.1 Processo de mistura por solução

Esse procedimento é fundamentado na utilização de um solvente para realizar a mistura do polímero com o material funcional, composto por micro- e nanopartículas. Inicialmente, os *pellets* de ABS foram dissolvidos em acetona P.A. numa proporção de 3:1 massa:volume (g:L). A mistura resultante foi deixada em repouso por um período de 24 h, assegurando-se que o polímero estivesse completamente dissolvido. Em seguida, o material funcional (ZnO, TiO₂, Gr-O, NTC) foi adicionado ao polímero dissolvido nas proporções especificadas na Tabela 1. Essa mistura, contendo polímero e partículas, foi submetida a ultrassom em um banho de ultrassom (Unique, USC-1400) por 1 h e, posteriormente, agitada por 1 h em um agitador mecânico (Nova Ética, M 110-VER-4K3) a uma rotação de 300 rpm. O objetivo desse procedimento foi obter uma mistura homogênea entre os materiais, permitindo a aderência das partículas à matriz polimérica.

É importante destacar que durante o banho de ultrassom e o processo de agitação mecânica, a mistura permaneceu fechada no recipiente para evitar a evaporação da acetona. Após essas etapas, etanol foi adicionado à mistura pastosa para recristalização e, em seguida, a lavada com etanol para remover a acetona. O material resultante foi depositado sobre uma superfície de vidro, formando uma fina camada, e deixado em uma capela para que o solvente evaporasse. Após 2 h, o material estava parcialmente solidificado e pôde ser manualmente peletizado com o auxílio de uma tesoura, formando pequenos grânulos (com aproximadamente 3,5 mm) adequados para a alimentação da extrusora.

Os *pellets* resultantes da mistura, composta pelo polímero e as partículas, foram mantidos na capela por 24 h e à temperatura ambiente até a completa solidificação. Posteriormente, foram submetidos a uma secagem em estufa a 60 °C por 24 h, garantindo a evaporação total da acetona e a completa secagem do material. A Tabela 1 apresenta as proporções de materiais (polímero e partículas) utilizadas no processo de mistura por solubilização, sendo esses valores determinados com base na literatura (FOSTER *et al.*, 2017, 2020; HONEYCHURCH; RYMANSAIB; IRAVANI, 2018; RYMANSAIB *et al.*, 2016).

Tabela 1 – Composição dos filamentos fotocatalíticos (FF) produzidos via processo de mistura por solução (S)

Material	ABS (% mássica)	ZnO (% mássica)	TiO₂ (% mássica)
S-FF1	99,0	1,0	-
S-FF2	97,5	2,5	-
S-FF3	95,0	5,0	-
S-FF4	95,0	-	5,0

Fonte: elaborado pela autora (2021)

3.2.2 Processo de mistura por fusão

Esse procedimento se baseia na utilização de um misturador interno para realizar a combinação dos polímeros com as partículas. O objetivo dessa etapa foi comparar os resultados obtidos com o método de solubilização, avaliando possíveis diferenças nos materiais obtidos por meio de caracterização e aplicações. Uma das vantagens desse processo é a ausência de utilização de solventes tóxicos. Como uma blenda deverá ser obtida, sendo necessário dissolver ambos os polímeros (ABS e PLA) para formar o material compósito, optou-se pela técnica de mistura por fusão.

A mistura física por fusão foi realizada utilizando um reômetro de torque (Haake PolyLab QC, ThermoScientific) conectado a um misturador intercambiável disponível no Laboratório de Materiais (LabMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Antes de iniciar a mistura, todos os componentes (ABS, PLA, ZnO, TiO₂, Gr-O) foram submetidos a um processo de secagem a uma temperatura de 100 °C por 90 min. O volume utilizado, de acordo com as especificações do equipamento, foi de aproximadamente 50 g. A temperatura de processamento foi de 200 °C, com velocidade de rotação de 60 rpm e tempo total de mistura de 15 min.

Inicialmente, os polímeros foram adicionados e, após 5 min, a porta de alimentação foi aberta para adicionar as nanopartículas (ZnO, TiO₂, Gr-O). A mistura entre os polímeros e o material funcional foi agitada por mais 10 min, totalizando 15 min de processo. A Tabela 2 apresenta as proporções de cada material produzido, definidas com base em adaptações da literatura (FOSTER *et al.*, 2017, 2020; HONEYCHURCH; RYMANSALB; IRAVANI, 2018; RYMANSALB *et al.*, 2016). Por fim, o material compósito resultante do processamento no

misturador interno passou por um processo de moagem em um moinho de facas (Solab Willey, SL-32), obtendo-se *pellets* de aproximadamente 3 mm, adequados à abertura da rosca da extrusora.

Tabela 2 – Composição dos filamentos fotocatalíticos (FF) e filamentos condutivos (FC) produzidos via processo de mistura por fusão (F)

Material	ABS (% mássica)	PLA (% mássica)	ZnO (% mássica)	TiO₂ (% mássica)	Gr-O (% mássica)
F-FF1	99,0	-	1,0	-	-
F-FF2	97,5	-	2,5	-	-
F-FF3	95,0	-	5,0	-	-
F-FF4	95,0	-	-	5,0	-
F-FF5	95,0	-	2,5	2,5	-
F-FC1	99,5	-	-	-	0,5
F-FC2	99,0	-	-	-	1,0
F-FC3	95,0	-	-	-	5,0
F-FF6	85,0	10	5,0	-	-
F-FF7	85,0	10	-	5,0	-

Fonte: elaborado pela autora (2021)

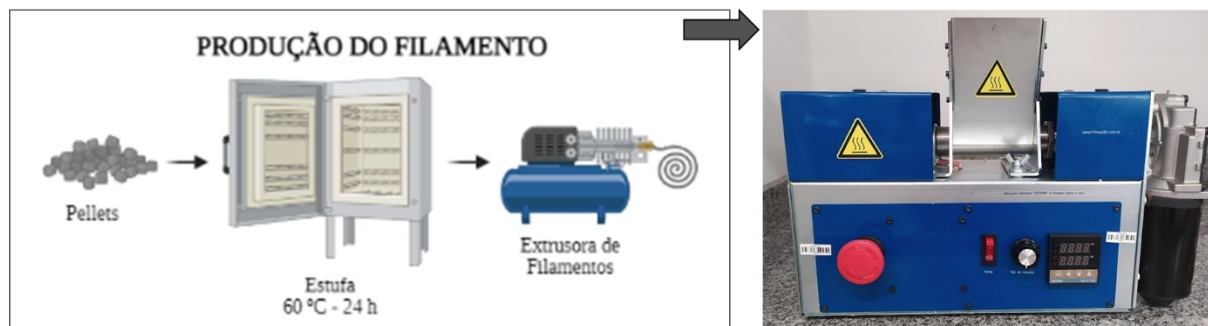
3.3 PRODUÇÃO DO FILAMENTO

Para a fabricação dos filamentos, os *pellets* produzidos na etapa anterior foram extrudados em uma extrusora monorosca (Filmaq 3D CV) disponível no Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC) da UFSC. No caso das misturas à base de ABS, utilizou-se uma temperatura de operação de 226 °C e uma velocidade angular de 20 rpm. Para as blendas contendo PLA, a temperatura de extrusão foi de 200 °C e a velocidade de rotação foi mantida em 20 rpm. Essas velocidades foram escolhidas para evitar a degradação dos polímeros, mantendo-as abaixo da velocidade máxima.

O filamento resultante possui um diâmetro aproximado de 1,75 mm, compatível com a impressora 3D/FDM disponível no LabMAC. É importante destacar que a produção do filamento ocorre por ação da gravidade, ou seja, o filamento extrudado é direcionado para baixo enquanto resfria e enrola naturalmente sobre uma superfície metálica. A Figura 9 apresenta os

detalhes do procedimento para a produção dos filamentos funcionais e inclui uma imagem da extrusora.

Figura 9 – Extrusora monorosca para a produção dos filamentos



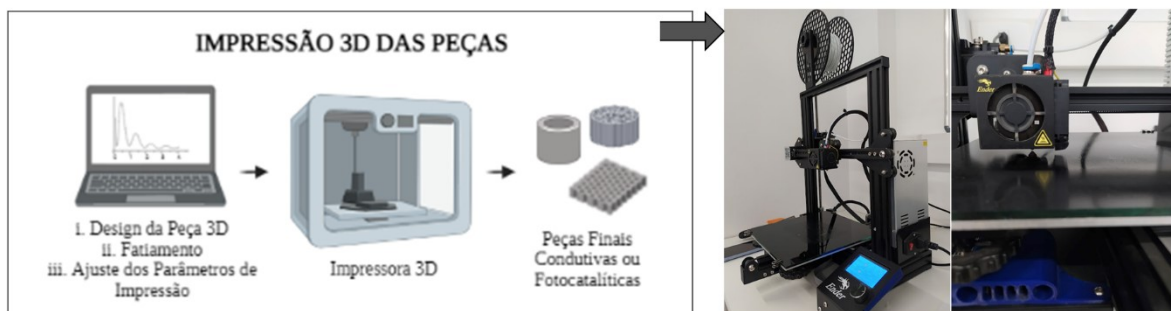
Fonte: elaborado pela autora (2021)

3.4 IMPRESSÃO DOS PROTÓTIPOS

Para a fabricação dos protótipos, utilizou-se a impressora 3D CREALITY3D Ender 3 (Figura 10) disponível no LabMAC. Essa impressora é baseada na tecnologia de modelagem por deposição fundida (FDM) e é reconhecida pelo seu excelente custo-benefício no mercado. O equipamento possui um bico com temperatura máxima de 255 °C, uma cama com temperatura máxima de 110 °C, suporta filamentos com diâmetro de 1,75 mm e possui um bico de extrusão com diâmetro de 0,4 mm. Além disso, oferece uma resolução de 0,03 mm nos eixos X e Y e 0,02 mm no eixo Z.

É importante destacar que, antes de imprimir qualquer protótipo, são necessárias algumas etapas adicionais. Primeiro, é realizado o planejamento do design das peças 3D. Em seguida, essas peças são processadas em um software específico, onde ocorre o fatiamento (*slicer*) das peças em camadas. Após, os parâmetros são ajustados de acordo com as necessidades do projeto. Por fim, a impressão é iniciada (Figura 10).

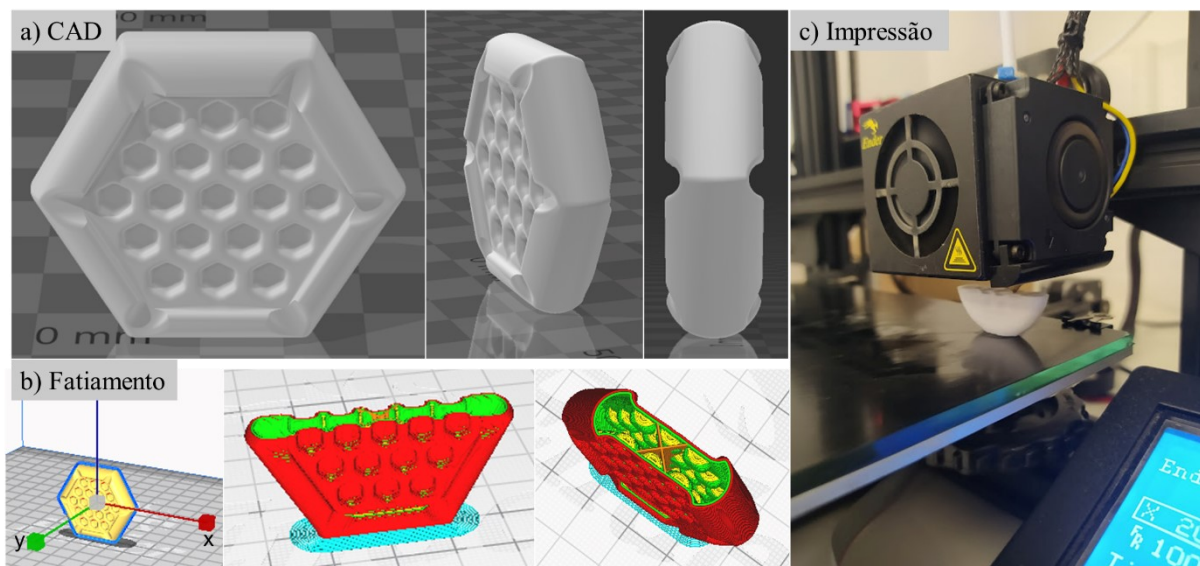
Figura 10 – Processo de impressão 3D/FDM usando o modelo Ender 3



Fonte: elaborado pela autora (2021)

Em relação a geometria dos protótipos, estudos foram desenvolvidos para delinear as características de *design* dos dispositivos confeccionados neste trabalho (fotocatalisadores flutuantes e eletrodos). A geometria dos protótipos dos fotocatalisadores flutuantes foi proposta com o objetivo de se obter a estrutura mais adequada em termos da relação superfície/volume, do tempo de impressão e da quantidade de material utilizado. Desta forma, foi definida no formato de um polígono hexagonal, com o volume de um disco bicôncavo semelhante a uma hemácia e com a região central baseada em pequenos hexágonos que se encaixam como os favos de uma colmeia (Figura 11a). A justificativa dessa definição está baseada na ideia de se produzir um material com bordas que favoreçam a flutuação e possuam maior área superficial de contato (Figura 11b). A peça tem as dimensões de 44 mm × 38 mm × 12 mm e foi impressa na orientação em que a menor área permanecesse em contato com o plano XY, ou seja, na posição vertical. Essa orientação da impressão foi definida pois o protótipo apresentou maior qualidade nos detalhes centrais e dispensou o uso de suporte, reduzindo a quantidade de material para impressão, o tempo e o processamento pós-impressão (Figura 11c).

Figura 11 – Detalhes do projeto e produção do protótipo de fotocatalisador: (a) geometria 3D desenvolvida no software SolidWorks® 2015; (b) estrutura 3D no software Cura® em diferentes etapas do *slicer* de acordo com a orientação e os parâmetros definidos; e, (c) processo de impressão 3D



Fonte: elaborado pela autora (2022)

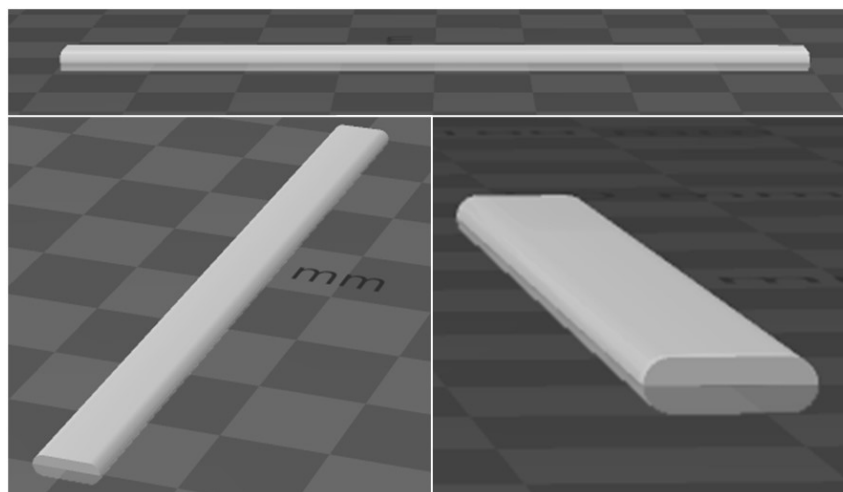
Para o desenvolvimento do sistema de detecção eletroquímica, os eletrodos de trabalho foram projetados de forma a serem impressos utilizando o filamento funcional condutivo produzido na etapa anterior (ABS/Gr-O e ABS/PLA/Gr-O), conforme ilustrado na Figura 12. As geometrias 3D foram criadas no software SolidWorks® 2015 e salvas no formato .STL. Esses arquivos foram, então, processados no software Cura® versão 4.8.0 para determinar as condições de impressão. O Cura® é um software gratuito, compatível com a impressora Creality Ender 3, e foi desenvolvido pela Ultimaker B.V. em colaboração com a comunidade de usuários por meio de fóruns, grupos e blogs.

A Tabela 3 apresenta a configuração do processo de impressão, resumindo os principais parâmetros ajustados durante a etapa de fatiamento (*slicer*). O arquivo final foi salvo no formato de código G em um cartão de memória. Em seguida, o cartão SD foi inserido no *slot* apropriado da impressora 3D e o procedimento de impressão foi iniciado.

É importante ressaltar que os parâmetros de ajuste e seus valores foram definidos com base em um treinamento específico sobre a utilização e manutenção da impressora Ender 3. Dentre os vários parâmetros, o preenchimento foi uma variável crucial para a fabricação do

dispositivo fotocatalítico flutuante, uma vez que os materiais poliméricos utilizados possuem massa específica maior que a da água. Assim, o volume de espaços vazios nas peças permitiu sua flutuabilidade e as bordas do protótipo facilitaram a retenção de água no centro da peça.

Figura 12 – Apresentação esquemática da geometria definida para impressão do eletrodo de trabalho



Fonte: elaborado pela autora (2022)

Tabela 3 – Principais parâmetros de ajuste para a impressão 3D/FDM

(continua)

Parâmetros	Dados
Altura de camada (mm)	0,20
Altura da primeira camada (mm)	0,18
Largura de extrusão (mm)	0,44
Percentual de extrusão da camada inicial (%)	115,00
Espessura da parede (mm)	0,78
Número de filetes da parede	2,00
Camadas superiores	5,00
Camadas inferiores	5,00
Preenchimento (%)	10,00
Temperatura de impressão (°C)	235,00
Temperatura de impressão da camada inicial (°C)	240,00

Tabela 3 – Principais parâmetros de ajuste para a impressão 3D/FDM
(conclusão)

Parâmetros	Dados
Temperatura da mesa (°C)	110,00
Percentual de extrusão (%)	100,00
Percentual de extrusão da parede (%)	105,00
Fluxo inicial da camada (%)	110,00
Velocidade de impressão (mm·s ⁻¹)	23,00
Velocidade de impressão da camada inicial (mm·s ⁻¹)	1,00
Largura do brim (mm)	5,00
Contagem de linhas do brim	10,00
Distância do brim (mm)	0,20
Padrão de preenchimento	Grade
Refrigeração de impressão	Desabilitada
Suporte	Não foi necessário
Tipo de aderência na mesa de impressão	Brim

Fonte: elaborado pela autora (2022)

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais produzidos passaram por diversas caracterizações. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para determinar a faixa de degradação dos polímeros (ABS e PLA), analisando os filamentos obtidos por meio dos processos de mistura por solução e fusão. Pela análise foi possível acompanhar a degradação térmica dos compósitos preparados. A análise foi conduzida nas seguintes condições: rampa de aquecimento de 30 °C à 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio com tempo de inertização de 30 min. Na análise um cadinho de alumina foi utilizado e a massa de amostra foi de 10,5 mg ± 0,3 mg. O ensaio foi realizado no equipamento STA 449-F3 Jupiter (2012) pertencente ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi conduzida para verificar se houve alteração na temperatura de transição vítrea (Tg) após a incorporação das micro e nanopartículas. A análise foi executada usando um calorímetro de varredura DSC 8000 da

marca Perkin Elmer da Universidade Regional de Blumenau FURB). Após a pesagem, as amostras foram seladas e submetidas a aquecimento de 30 °C a 250 °C a uma taxa de 20 °C·min⁻¹, seguido de resfriamento de 250 °C a -50 °C e outro aquecimento de -50 °C a 250 °C, ambos a uma taxa de 10 °C·min⁻¹. O software Pyris 6 foi utilizado para controle e aquisição de dados.

Utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (FEG) para obtenção de imagens detalhadas da morfologia dos materiais. A utilização da técnica de FEG proporcionou a obtenção de imagens com alta resolução. Nesse sentido, os *pellets* resultantes da mistura de materiais foram examinados para identificar os diferentes componentes e investigar a interação entre eles. Essas análises foram conduzidas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) utilizando um microscópio eletrônico de alta resolução da marca Jeol, modelo JSM-6701F, com uma tensão de aceleração de 10 kV.

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada com o objetivo de identificar a presença de grupos funcionais característicos e fornecer informações detalhadas sobre a estrutura e os grupos funcionais das misturas de polímero com o material funcional. Além disto, pode indicar a ocorrência de possíveis alterações nos polímeros após o processamento (*melt-mixing* no misturador interno) em diferentes temperaturas em função do estresse térmico e mecânico que pode ocasionar a degradação, principalmente do PLA. Os espectros foram coletados no intervalo de 4.000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ utilizando o espectrofotômetro AGILENT TECHNOLOGIES – Cary 600 Series FTIR Spectrometer disponível na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nas misturas, sendo realizada a partir dos *pellets* produzidos pelos dois processos de mistura analisados. Com o objetivo de facilitar a caracterização, os *pellets* foram moídos para obtenção de amostras na forma de pó. Essa análise foi conduzida no equipamento MiniFlex600 da marca Rigaku do Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (Linden), pertencente ao Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da UFSC.

Por fim, os filamentos foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas por meio do ensaio de tração. Os parâmetros do ensaio foram: intervalo de medida (2θ) 10 –

60, passo angular 0,01 graus e velocidade de varredura 5 graus·min⁻¹. Os ensaios mecânicos de tração uniaxial foram conduzidos na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC com o objetivo de analisar os filamentos extrudados e obter informações sobre suas propriedades de alongamento e tensão máxima. Os resultados obtidos a partir dos filamentos funcionais foram comparados com os filamentos poliméricos não funcionalizados (ABS e PLA) para avaliar a adesão das partículas à matriz polimérica e a preservação de suas propriedades mecânicas. Para a realização dos ensaios, um texturômetro (TA.HD plus Texture Analyser, Stable Micro Systems) com uma carga de 500 N foi utilizado. Filamentos com diâmetro de 1,75 mm e comprimento de 100 mm foram analisados e a tensão na fratura foi obtida com uma velocidade de tração de 10 mm·min⁻¹. Os testes foram repetidos pelo menos quatro vezes, avaliando-se as propriedades de tensão máxima (σ), alongamento máximo de ruptura (ϵ) e módulo de Young (E0).

3.6 APLICAÇÃO DOS PROTÓTIPOS

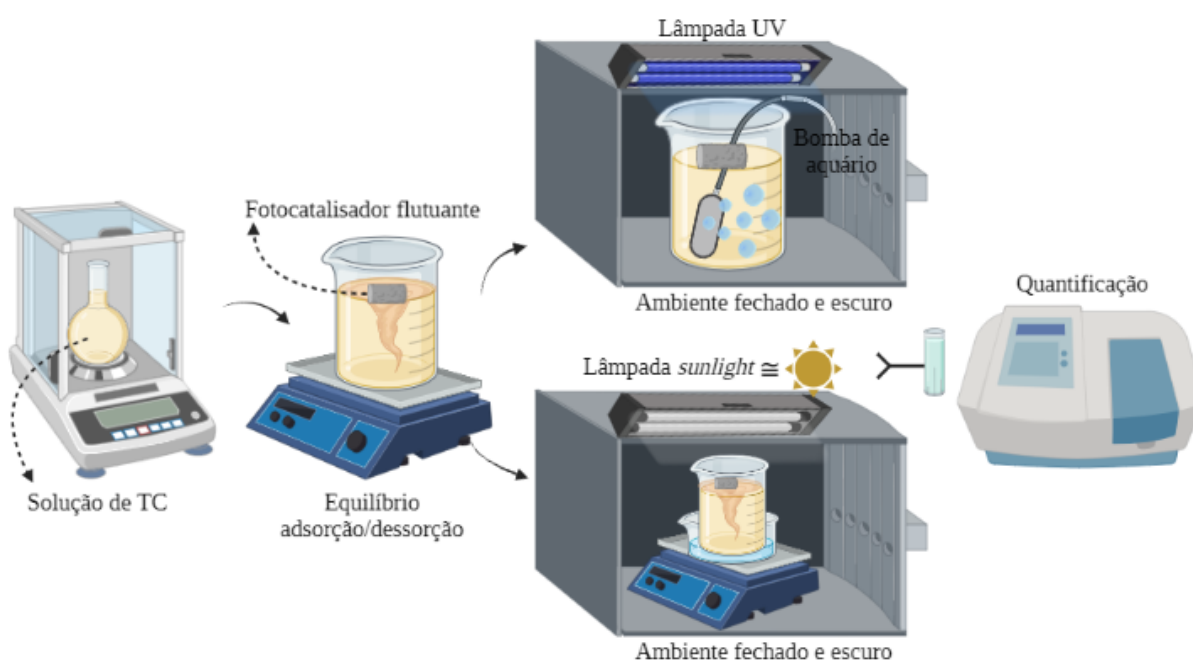
Os filamentos fabricados com os materiais funcionais foram utilizados como matéria-prima na produção de protótipos voltados para aplicações em soluções ambientais, com foco na detecção e degradação de contaminantes emergentes em meio aquoso. A degradação dos contaminantes foi realizada por meio da aplicação de fotocatalise heterogênea, enquanto a condutividade dos materiais foi testada visando o seu uso como eletrodo de trabalho.

3.6.1 Fotocatalise heterogênea

A atividade fotocatalítica dos protótipos fabricados por impressão 3D foi avaliada por meio da fotodegradação de soluções aquosas contendo azul de metileno (AM) e tetraciclina (TC). Os experimentos foram conduzidos tanto com o uso de uma lâmpada de luz ultravioleta (UV) quanto com luz solar simulada (*sunlight*). Nos ensaios de fotodegradação, alguns parâmetros fixos foram definidos: antes da irradiação, a solução foi agitada no escuro por 30 min para estabelecer um equilíbrio de adsorção-dessorção. Além disso, cada composição do fotocatalisador flutuante foi submetida a ensaios em triplicata. Como prova de conceito, inicialmente foi realizada a degradação do corante AM ao longo de 10 h sob a ação da luz ultravioleta, utilizando a geometria impressa com o filamento S-FF3.

Os protótipos fotocatalíticos flutuantes, impressos em 3D, foram adicionados individualmente em 50 mL de solução de TC com concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Uma lâmpada UV com comprimento de onda inferior a 420 nm foi utilizada para a irradiação, enquanto a agitação e a distribuição de oxigênio foram realizadas por meio de uma bomba de aquário. O sistema foi exposto à luz ultravioleta por 4 h. Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente. As concentrações inicial e final de TC foram determinadas por meio de medidas de absorbância a 357 nm na região UV/visível utilizando um espectrofotômetro (Molecular Devices, EUA), seguindo a lei de Lambert-Beer (RINNAN; BERG; ENGELSEN, 2009), a fim de calcular a eficiência do processo. O mesmo procedimento metodológico foi empregado para a fotodegradação do AM, medindo-se a absorbância em 665 nm também com o uso do espectrofotômetro (Molecular Devices, EUA). A Figura 13 apresenta os detalhes do procedimento metodológico aplicado ao protótipo fotocatalítico.

Figura 13 – Aparato experimental empregado na degradação fotocatalítica dos poluentes azul de metileno e tetraciclina



Fonte: elaborado pela autora em Biorender.com (2022)

Além do experimento realizado com luz UV, a eficiência dos protótipos também foi avaliada utilizando luz solar simulada. Para isso, foi utilizado um aparato experimental que simula a radiação solar natural utilizando uma lâmpada *sunlight*. Nos ensaios fotocatalíticos, a

peça impressa foi adicionada à solução de TC e o sistema foi imerso em um banho de água para garantir a estabilidade da temperatura, uma vez que a utilização da lâmpada *sunlight* pode aquecer o meio reacional. Para tanto, um sistema de refluxo foi empregado para manter a temperatura constante ao longo do experimento. A solução reacional foi mantida em constante agitação a 1000 rpm utilizando um agitador magnético durante todo o período de reação. A Figura 1 ilustra o aparato experimental utilizado nos ensaios fotocatalíticos com luz solar simulada.

As porcentagens de degradação (% D) obtidas através dos experimentos de fotocatalise heterogênea foram calculadas utilizando a Equação (1):

$$\% D = \frac{(Abs_i - Abs_f) \cdot 100}{Abs_i} \quad (1)$$

onde Abs_i e Abs_f são os valores de absorbância antes do início da reação e no tempo final de exposição a luz, respectivamente. Para o AM avaliou-se a degradação na banda de absorção em 665 nm e para a TC na banda de 357 nm obtidos a partir dos picos obtidos pela análise de varredura realizada em espectrofotômetro para cada contaminante.

Também foi considerada a degradação por fotólise dos compostos contaminantes, que se refere à degradação de compostos químicos causada pela luz solar ou radiação ultravioleta na ausência de semicondutores. Para esse fim, foram realizados experimentos com ambos os contaminantes, na ausência das peças fotocatalíticas, mantendo as mesmas condições e concentrações dos ensaios fotocatalíticos. Esses experimentos foram conduzidos por 4 h, tanto sob exposição à luz solar simulada como à luz UV.

Adicionalmente, um estudo de reciclo para determinar o número de ensaios que uma mesma peça fotocatalítica impressa poderia ser utilizada para degradar o AM com elevada eficiência foi realizado. A avaliação da quantidade de ciclos fotocatalíticos foi executada utilizando uma lâmpada UV, mantendo as condições dos procedimentos de fotocatalise e com um tempo de exposição à radiação de 4 h. Apenas lavagem com água foi realizada entre cada ciclo, sem a utilização de outros reagentes.

Para complementar os resultados obtidos pelas peças impressas e comparar diferentes sínteses de ZnO, conduziram-se testes adicionais com nanopartículas de ZnO produzidas por Quadros, Metz e Zimmerman (2023). No entanto, devido ao baixo rendimento das sínteses, não

foi viável extrudar um filamento contendo esse semiconductor. Portanto, foi necessário adaptar a metodologia, e a mistura das nanopartículas com a matriz polimérica seguiu o mesmo procedimento de solubilização com acetona descrito anteriormente. Posteriormente, as misturas foram moldadas manualmente no formato de placas circulares (conforme mostrado na Figura 14). A quantidade de ZnO adicionada foi calculada com base no filamento que continha a maior concentração de fotocatalisador (5 %), considerando que a mistura foi perfeitamente homogênea, ou seja, toda a peça impressa possuía a mesma composição. Embora as peças moldadas tenham sido nomeadas como A, B e C, é importante destacar que todas elas compartilham a mesma composição.

Figura 14. Peças de ABS e ZnO moldadas manualmente



Fonte: elaborado pela autora (2023)

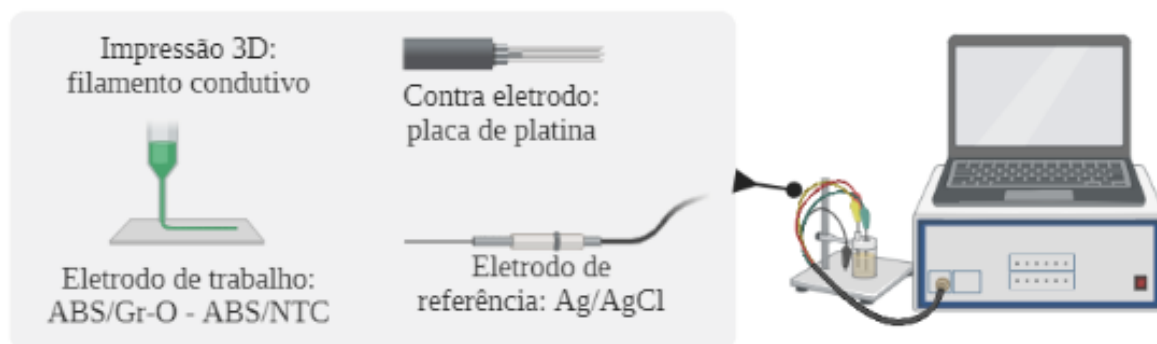
Por fim, foi conduzido mais um experimento para fins comparativos. Realizou-se uma análise considerando a quantidade hipotética de material disperso em cada peça impressa, como se ocorresse uma mistura perfeita (considerando a composição do filamento S-FF3). Para isso, pesaram-se três peças e calculou-se o peso médio (1,2904 g), resultando em uma quantidade teórica de 0,06452 g de material fotocatalítico em cada peça 3D. Com base nisso, duas suposições foram adotadas: i) 100 % do fotocatalisador encontrava-se na superfície das peças; e ii) 50 % situava-se na superfície, enquanto o restante do material estava distribuído no interior do protótipo.

3.6.2 Eletrodos de trabalho

As medidas de condutividade foram realizadas em uma célula eletroquímica contendo os três eletrodos a seguir: (i) um eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução de NaCl saturado; (ii) uma placa de platina como contraeletrodo; e, (iii) o eletrodo impresso em 3D (ABS/Gr-O e ABS/NTC) como eletrodo de trabalho. As medições foram conduzidas utilizando um potenciostato da marca PalmSens.

Para este estudo, a condutividade do eletrodo produzido foi avaliada em um sistema de ferrocianeto de potássio e KCl utilizando técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Para as medidas de voltametria cíclica foi utilizada solução de 0,1 M de NaCl e 1 mM de ferrocianeto de potássio. Os parâmetros utilizados para as medidas de voltametria cíclica foram os seguintes: uma janela de potencial de -0,2 V a 1,2 V, uma velocidade de varredura de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e 3 a 10 ciclos voltamétricos (ZEPLIN; NEIVA, 2021). O procedimento adotado está ilustrado na Figura 15.

Figura 15 – Ilustração detalhando o aparato experimental para aplicação dos eletrodos para detecção eletroquímica



Fonte: elaborado pela autora em Biorender.com (2022)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, as análises e os resultados obtidos no âmbito desta pesquisa serão apresentados. O principal objetivo desta seção é fornecer evidências que comprovem a viabilidade das misturas realizadas através da rota proposta, bem como explicar os critérios que influenciaram a escolha dos materiais envolvidos. De maneira mais específica, serão discutidos os seguintes aspectos: i) justificativa para o uso do ABS como matriz polimérica; ii) caracterização dos materiais utilizados; iii) processo de produção dos filamentos funcionais; iv) ensaios de degradação fotocatalítica realizados; e, v) análise dos resultados dos testes de condutividade. Cada ponto será abordado em detalhes, fornecendo uma visão abrangente e embasada dos resultados obtidos nesta pesquisa.

4.1 JUSTIFICATIVA DA ESCOLHA DO MATERIAL POLIMÉRICO

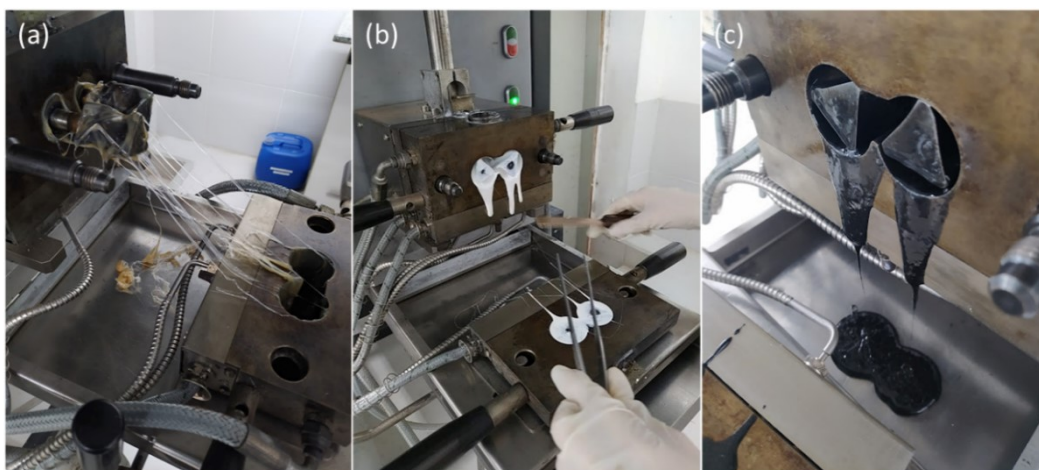
Inicialmente, a proposta deste trabalho consistia na utilização do polímero PLA como base para a mistura devido à sua origem renovável e características biodegradáveis. No entanto, a instabilidade térmica do PLA representa um limitante para sua aplicação, uma vez que temperaturas superiores a 60 °C podem resultar em alterações nas propriedades mecânicas e na degradação do material (PATTI *et al.*, 2020). Esse processo de degradação é complexo e diversos fatores podem influenciá-lo, como a presença de umidade, resíduos de ácido lático e catalisadores metálicos (FAN *et al.*, 2004). As alterações químicas provocadas pela degradação térmica podem refletir nas propriedades do PLA, tais como rigidez, plasticidade, entre outras. Pillin *et al.* (2008) realizaram estudos para determinar as propriedades térmicas, mecânicas e reológicas do PLA comercial após vários ciclos de injeção em escala piloto. Os resultados obtidos sugeriram que o processamento repetido do material ou o aumento do tempo de mistura, embora mantenham o módulo de tração constante, levam a uma diminuição da massa molecular devido à quebra das cadeias poliméricas. Além disso, observou-se uma redução na tensão e deformação de ruptura, bem como nos parâmetros reológicos e de dureza.

Contudo, em um primeiro teste, o comportamento do PLA foi avaliado após o processamento da mistura por fusão no misturador interno (Figura 16a) e o primeiro indício observado foi a mudança de coloração. O polímero, que inicialmente apresentava a cor natural/transparente, teve sua coloração alterada para tons de marrom, aumentando a

intensidade da cor de acordo com o incremento na temperatura. Essa alteração química também foi observada e documentada na literatura e é resultante da degradação do PLA (PATTI *et al.*, 2020). Com o propósito de cessar a degradação térmica, o PLA foi processado em diferentes temperaturas até não se observar mudanças em sua coloração. Com base nesta premissa, a temperatura definida para processamento do PLA foi de 180 °C.

A partir desse resultado, a primeira mistura de PLA com ZnO foi realizada com a proporção percentual de PLA/ZnO (70/30) com base na literatura (SANGIORGI *et al.*, 2019). Após 15 min de mistura por fusão, o material apresentou mudanças intensas e macroscopicamente visíveis (Figura 16b). A plasticidade do compósito foi alterada, mostrando maior fluidez e tornando-se quebradiço à medida que solidificava (Figura 16c). O mesmo comportamento foi observado para a mistura de PLA com Gr-O.

Figura 16 – Aspecto dos materiais após a mistura por fusão em reômetro: (a) PLA a 200 °C; (b) PLA com ZnO a 180 °C; e, (c) PLA com Gr-O 180 °C



Fonte: elaborado pela autora (2021)

Foram conduzidos testes adicionais com a intenção de variar a temperatura no misturador, o procedimento de preparação das amostras e o tempo de secagem a fim de eliminar possíveis influências da umidade. Além disso, o teor de material funcional (ZnO, Gr-O) na mistura foi reduzido para 10 %. No entanto, em todas as formulações testadas, observou-se uma mudança no comportamento mecânico do material, que passou de elastoplástico para quebradiço, resultando em uma perda de ductilidade. Portanto, esses testes iniciais desempenharam um papel crucial na definição e ajuste da metodologia adotada neste trabalho.

Apesar dos resultados insatisfatórios obtidos no processo de mistura física utilizando o misturador interno, optou-se por extrudar o compósito resultante na extrusora monorosca. Nesse sentido, o compósito foi submetido à moagem no moinho de facas antes de ser adicionado à extrusora (conforme ilustrado na Figura 17). No entanto, o material não foi processado adequadamente devido à degradação do PLA ocorrida no misturador interno e ao excesso de material funcional (ZnO). Como resultado, foram formados aglomerados de *pellets* na boca de alimentação da extrusora, obstruindo a entrada do material na monorosca. A porção do material que conseguiu adentrar o equipamento e ser extrudada apresentou um aspecto líquido, solidificando-se com diâmetros variáveis ao longo do comprimento. Além disso, evidenciou-se um comportamento quebradiço, tornando inviável a sua utilização em impressoras 3D.

Na Figura 17 são apresentados os detalhes da etapa de extrusão, onde é possível identificar o material compósito obtido a partir da mistura realizada no reômetro de torque (Figura 17a). Em seguida, é exibido o material após passar pelo processo de moagem em moinho de facas (Figura 17b). Por fim, é ilustrada a tentativa de extrusão de filamentos contínuos com um diâmetro aproximado de 1,75 mm (Figura 17c).

Figura 17 – Material compósito produzido com PLA e ZnO via misturador interno: (a) mistura resultante após processo de fusão no reômetro; (b) grânulos obtidos pela moagem em moinho de facas; e, (c) filamento sendo extrudado



Fonte: elaborado pela autora (2021)

A etapa preliminar de extrusão dos filamentos foi realizada com o objetivo de compreender o comportamento dos materiais diante das variações de temperatura e velocidade durante o processo. As condições foram avaliadas visando verificar como as variáveis do processo, como a faixa de temperatura e a velocidade da monorosca, afetam a qualidade dos filamentos obtidos. Macroscopicamente, não foram observadas mudanças nos filamentos produzidos, descartando a hipótese de interferência do processo e sugerindo que as características dos filamentos não foram determinadas pelo método de obtenção, mas sim pelo tipo de termoplástico utilizado.

Diante desse cenário, foram realizados testes adicionais para a seleção da matriz polimérica. Foram confeccionados sete filamentos (Figura 18), sendo eles: (1) PLA, (2) ABS, (3) blenda ABS/PLA_(70/30 %), (4) PLA/ZnO_(95/5 %), (5) PLA/ZnO_(70/30 %), (6) ABS/ZnO_(95/5 %) e (7) ABS/ZnO_(70/30 %).

A matriz polimérica de PLA (1) foi submetida ao processo de extrusão, sendo utilizado um sistema de resfriamento na saída da extrusora por meio de um ventilador com o intuito de minimizar quaisquer problemas na fase de solidificação. No entanto, foi observado que o diâmetro do filamento não se manteve uniforme ao longo de seu comprimento, indicando uma instabilidade térmica no PLA.

Por outro lado, o filamento de ABS (2) apresentou uma resposta satisfatória em termos de propriedades elastoplásticas ao longo de seu comprimento. Foi possível manter um diâmetro constante de, aproximadamente, 1,75 mm, sem a presença de dobras ou ondulações.

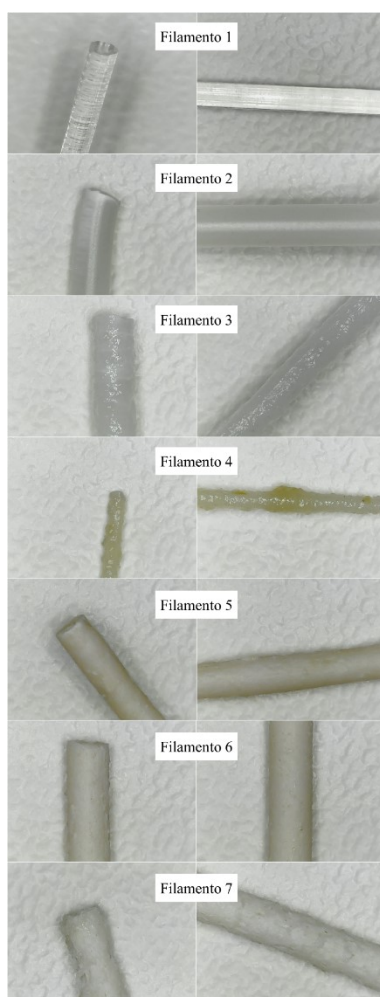
A amostra (3) consistiu em uma blenda de ABS com PLA na proporção de (70/30) %. Nesse caso, um processo prévio de mistura não foi realizado e os polímeros foram apenas pesados, secos e alimentados na extrusora. O resultado obtido confirmou a necessidade e a importância de um sistema de mistura pré-extrusão, uma vez que o filamento resultante não apresentou homogeneidade, o que é desfavorável para as aplicações pretendidas. Uma das possíveis justificativas para esse resultado é a diferença de massa específica entre os materiais, resultando em uma extrusão predominantemente do ABS antes do PLA.

Em seguida, os filamentos resultantes das misturas por fusão baseadas em PLA (4 e 5) e das misturas por solução baseadas em ABS (6 e 7) foram produzidos. No entanto, os filamentos produzidos com os compósitos PLA/ZnO preparados no misturador interno não apresentaram resultados compatíveis com o uso em uma impressora 3D. Esses materiais (4 e 5) mostraram variação de diâmetro, superfície rugosa e ondulações ao longo do comprimento,

além de serem frágeis, o que compromete completamente sua aplicação. Além disso, esses filamentos, que inicialmente possuíam uma cor natural/transparente, sofreram uma mudança de tonalidade (amarelada) após o processamento. Essa alteração química também foi documentada na literatura e está associada à degradação do PLA (PATTI *et al.*, 2020).

Por outro lado, os filamentos produzidos com base no compósito ABS/ZnO apresentaram um comportamento adequado para a aplicação em impressoras 3D. No entanto, é importante ressaltar que o filamento com 30 % de material fotocatalítico (7) mostrou-se quebradiço. Essa questão foi resolvida ao reduzir o percentual de ZnO para 5 % (6), resultando em um filamento com um comportamento semelhante ao de um filamento comercial de ABS.

Figura 18 – Imagem dos filamentos produzidos capturada por um microscópio óptico digital:
1) PLA; 2) ABS; 3) blenda ABS/PLA(70/30)%; 4) PLA/ZnO(95/5)%; 5) PLA/ZnO(70/30)%;
6) ABS/ZnO(95/5)% e 7) ABS/ZnO(70/30)%



Fonte: elaborado pela autora (2021)

Com base nos resultados obtidos, fica evidente que o ABS apresentou uma melhor resposta em relação ao PLA em termos de processamento das misturas e fabricação de novos filamentos levando em consideração os parâmetros de interesse deste estudo, como a manutenção das propriedades de impressão. Portanto, neste trabalho, o ABS foi adotado como a matriz polimérica principal e a adição de PLA foi avaliada apenas na composição de uma blenda fotocatalítica.

Além disso, os processos de mistura foram comparados em relação às propriedades mecânicas dos filamentos produzidos e à resposta na aplicação dos protótipos impressos. Isso permitiu uma análise mais completa e abrangente, considerando tanto a fabricação dos filamentos quanto a utilidade e desempenho dos protótipos finais.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Após a realização dos testes iniciais mencionados anteriormente, os percentuais apresentados nas Tabelas 1 e 2 foram estabelecidos para determinar a quantidade de material termoplástico e de micro- ou nanopartículas. Durante todas as etapas, a literatura científica foi consultada para orientar a definição dos parâmetros de mistura.

As misturas propostas nessas tabelas foram preparadas e resultaram na obtenção de filamentos funcionais por meio dos processos de mistura por fusão ou solução. Esses compósitos poliméricos foram caracterizados e utilizados como matéria-prima na impressora 3D para a fabricação de protótipos fotocatalíticos e condutivos.

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Conforme descrito na metodologia, todos os *pellets* fabricados para a extrusão dos filamentos foram analisados por meio da técnica de FTIR-ATR. Nessa etapa, o efeito simultâneo da temperatura, dos reagentes e da concentração de material funcional (ZnO, TiO₂ e Gr-O) nas mudanças conformacionais dos polímeros que serviram como base dos compósitos produzidos foi investigado.

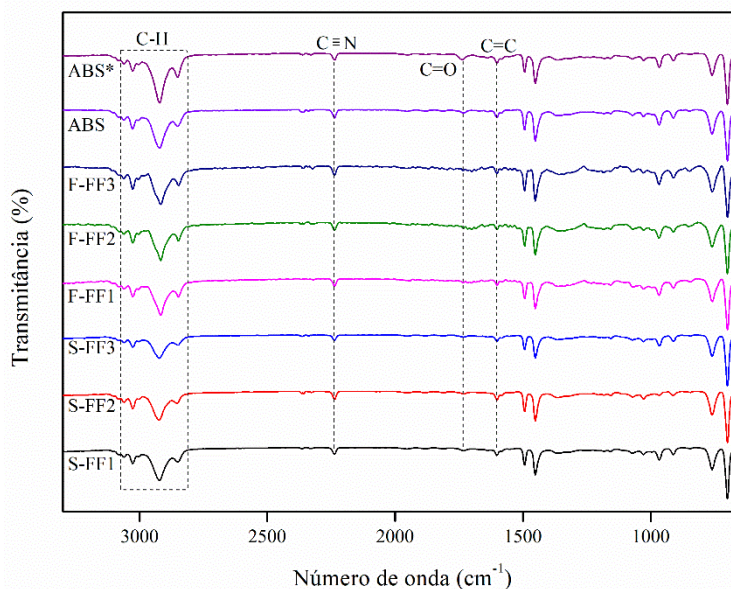
A Figura 19 apresenta os espectros de FTIR das misturas S-FF1, S-FF2, S-FF3, F-FF1, F-FF2 e F-FF3. Também é apresentada uma comparação com o ABS puro e o ABS após os processos de fusão e mistura por solução, mas sem adição de nanomaterial (ABS*), com o

objetivo de avaliar se o processamento poderia alterar o material. Nos espectros dos *pellets* que foram misturados pela ação do aumento da temperatura com o cisalhamento, a presença das bandas características de estiramento O-H foi mais evidente, sugerindo que, mesmo sob ação de alta temperatura, o material pode ter absorvido umidade após o processamento. No caso dos *pellets* solubilizados em acetona essas bandas não estão tão evidentes. Esse comportamento pode estar relacionado com a polaridade da acetona que promoveu a “captura” da água, sendo removida durante os processos de recristalização, lavagem com álcool e secagem para remoção total da umidade.

As vibrações de estiramento do CH aromático no ABS estão na faixa de 3027 cm^{-1} – 2845 cm^{-1} . A absorção característica da unidade de acrilonitrila, representada pela tripla ligação $\text{C}\equiv\text{N}$, aparece em cerca de 2242 cm^{-1} . A absorção em 1600 cm^{-1} representa o estiramento da dupla ligação $\text{C}=\text{C}$ da unidade de butadieno e, em 1496 cm^{-1} , o estiramento do anel aromático da unidade de estireno. A deformação da ligação simples do CH é vista em 967 cm^{-1} (LI, Jiarong *et al.*, 2017). A banda mais característica, a tripla ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ em aproximadamente 2242 cm^{-1} , não foi alterada após a adição de ZnO e após a extrusão sob ação de temperatura e cisalhamento. A ligeira alteração apresentada entre as bandas 1350 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} pode estar relacionada com a degradação do ABS nessas condições experimentais, principalmente na fase butadieno (AROSTEGUI *et al.*, 2006).

De forma geral, os espectros revelaram a presença de todas as bandas características associadas ao polímero. Contudo, na análise por FTIR, não foi possível detectar distinções entre os espectros dos compósitos e o polímero puro. É importante notar que as quantidades de material (ZnO e TiO_2) adicionadas foram relativamente baixas, e, devido à natureza pontual da análise de FTIR/ATR, é possível que essa técnica não tenha abrangido uma região que incluísse as nanopartículas. Vale pontuar que, uma banda típica do ZnO é o modo de alongamento da ligação Zn-O, que ocorre em torno de 696 cm^{-1} (LANJWANI *et al.*, 2022; RAMESH *et al.*, 2021). No entanto, devido à sobreposição de bandas nessa região associadas ao polímero, não é possível afirmar que, neste caso, essa banda específica seja atribuível ao fotocatalisador. Para uma confirmação mais precisa da mistura, outras técnicas de caracterização foram empregadas, com destaque para a técnica de difração de raios X (DRX).

Figura 19 – Espectros de FTIR-ATR dos filamentos fotocatalíticos de ABS com ZnO nas três variações de concentrações (1 % - S-FF1 e F-FF1; 2,5 % - S-FF2 e F-FF2; 5 % - S-FF3 e F-FF3), do ABS puro e pós processamento (ABS*)



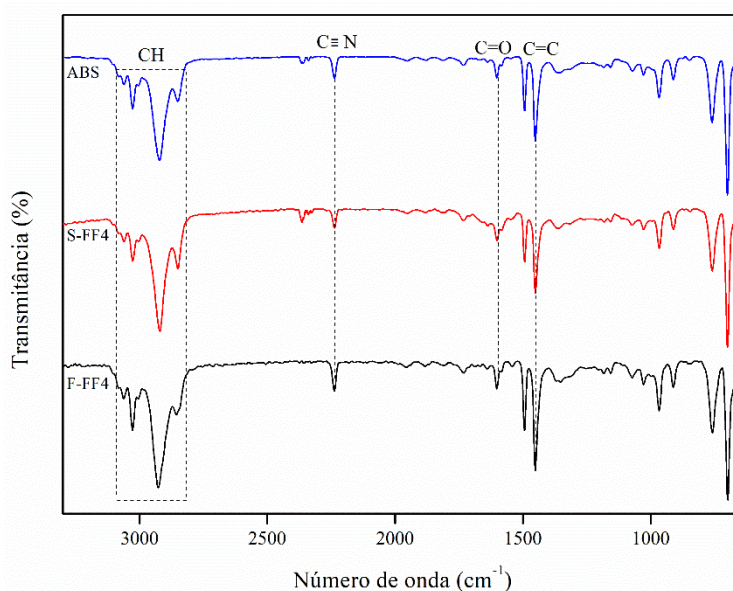
Fonte: elaborado pela autora (2022)

Os espectros de FTIR do filamento fotocatalítico de ABS com TiO_2 estão apresentados na Figura 20. Nesse caso, os dois materiais possuem a mesma composição, mas foram preparados por métodos diferentes. O comportamento foi semelhante, com exceção da ausência de uma banda na região de comprimento de onda 2360 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$) na amostra que foi processada por fusão, o que pode estar relacionado a alterações nos modos de deformação. É importante ressaltar que os modos de deformação de ligações químicas são afetados pelo ambiente químico em que o polímero está inserido. Neste caso, essas mudanças nas bandas são sugeridas como sendo relacionadas à distribuição de nanopartículas dentro da matriz polimérica. Deslocamentos ou alargamentos das bandas podem indicar interação entre grupos funcionais e nanopartículas. Quanto mais homogênea for a distribuição, maior será o contato entre a nanopartícula e o polímero, resultando em mais mudanças nas bandas. Além disso, o trabalho de FTIR-ATR envolve análise pontual em amostras, resultando em diferenças entre os espectros de um material com a mesma composição se o compósito for heterogêneo (HUANG *et al.*, 2020; SETHI; RAY, 2015).

As bandas na região entre 3062 cm^{-1} - 2845 cm^{-1} correspondem a vibrações de ligações CH aromáticas e alifáticas, respectivamente. A banda em 2237 cm^{-1} está relacionada

aos grupos nitrila ($C\equiv N$). As bandas em torno de 1489 cm^{-1} - 1452 cm^{-1} são atribuídas às duplas ligações de blocos de estireno e às duplas ligações dos blocos de butadieno no ABS, respectivamente. Além disso, entre 1361 cm^{-1} - 1032 cm^{-1} identifica-se o estiramento C-O. A deformação de C-H para átomos de hidrogênio ligados a carbonos alcênicos é visto em 962 cm^{-1} e 906 cm^{-1} para o butadieno (ETEMADI; QAZVINI; ALISHAH, 2021; LI, Jiarong *et al.*, 2017).

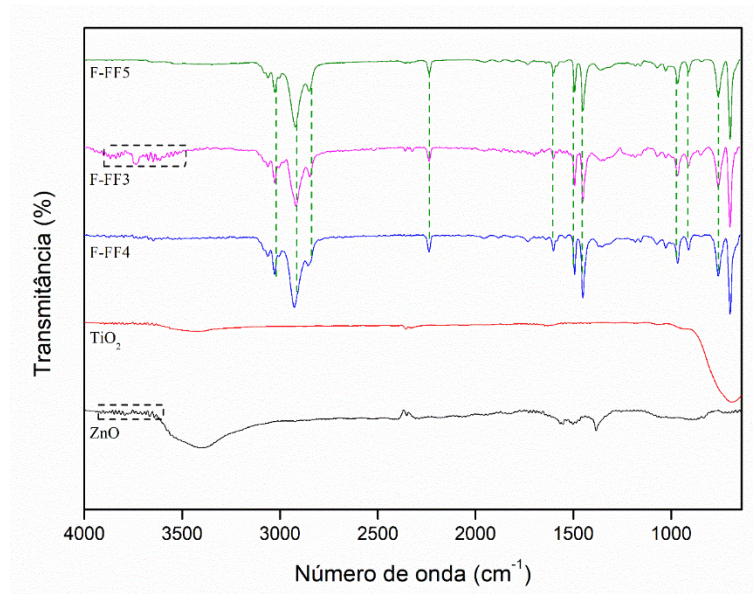
Figura 20 – Espectros de FTIR-ATR dos filamentos fotocatalíticos de ABS com TiO_2 por mistura química (S-FF4), mistura física (F-FF4) e ABS



Fonte: elaborado pela autora (2022)

Na Figura 21 estão apresentados os espectros dos *pellets* de ABS/ ZnO , ABS/ TiO_2 e de ABS/ ZnO / TiO_2 . Entre 1941 cm^{-1} - 1737 cm^{-1} está presente um conjunto de bandas nas amostras F-FF3 e F-FF5 relacionadas aos modos de flexão dos grupos $-OH$ das moléculas de água adsorvidas na superfície do fotocatalisador (QUTUB *et al.*, 2022). As vibrações de alongamento dos grupos funcionais CH, CH_2 e CH_3 são representadas pelas bandas em 3025 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} e 2845 cm^{-1} . As bandas em 1489 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} são oriundas das vibrações de flexão de CH, CH_2 e CH_3 (ACHEHBOUNE *et al.*, 2022; ANANTHA-PRABHU *et al.*, 2022).

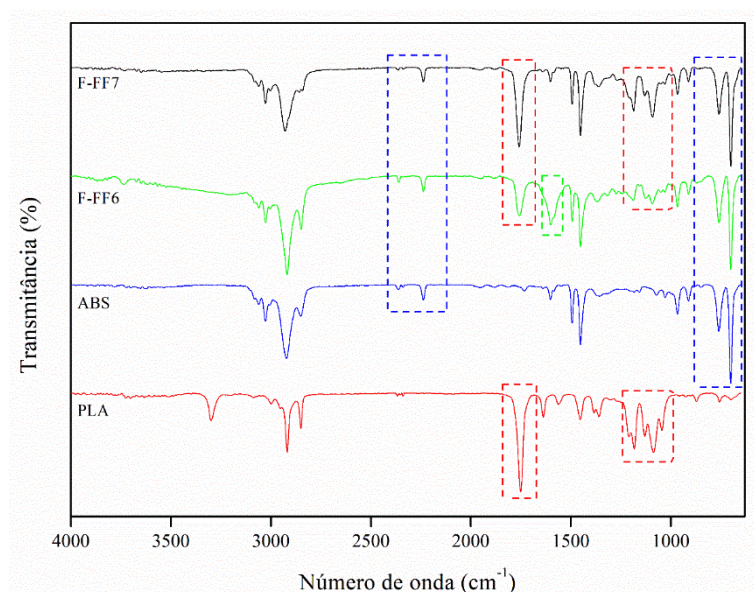
Figura 21 – Espectros de FTIR-ATR comparando os filamentos: F-FF3 (ABS com ZnO), F-FF4 (ABS com TiO₂) e F-FF5 (ABS com ZnO e TiO₂), ambos pelo processamento de solução e com 5 % de material funcional



Fonte: elaborado pela autora (2022)

A fim de refletir as mudanças na química de superfície dos nanocompósitos preparados a partir da blenda entre ABS e PLA, a análise de FTIR também foi investigada (Figura 22). O PLA apresentou as bandas características em 1757 cm^{-1} do alongamento C=O, em 1356 cm^{-1} do dobramento C-H e as bandas em 1187 cm^{-1} e 1088 cm^{-1} do alongamento C-O (CHIENG *et al.*, 2014). Além disso, as bandas características do ABS também estiveram presentes nos espectros da blenda, indicando o sucesso da mistura do compósito: 3.061 cm^{-1} - 3.026 cm^{-1} representam o estiramento C-H; 2357 cm^{-1} - 2234 cm^{-1} a deformação axial C≡N; 966 cm^{-1} - 908 cm^{-1} a deformação angular C=C e 760 cm^{-1} - 698 cm^{-1} a deformação angular C-H. Destaca-se a deformação angular ArCH em 1597 cm^{-1} , mais evidente na blenda com ZnO (F-FF6) (WU *et al.*, 2022).

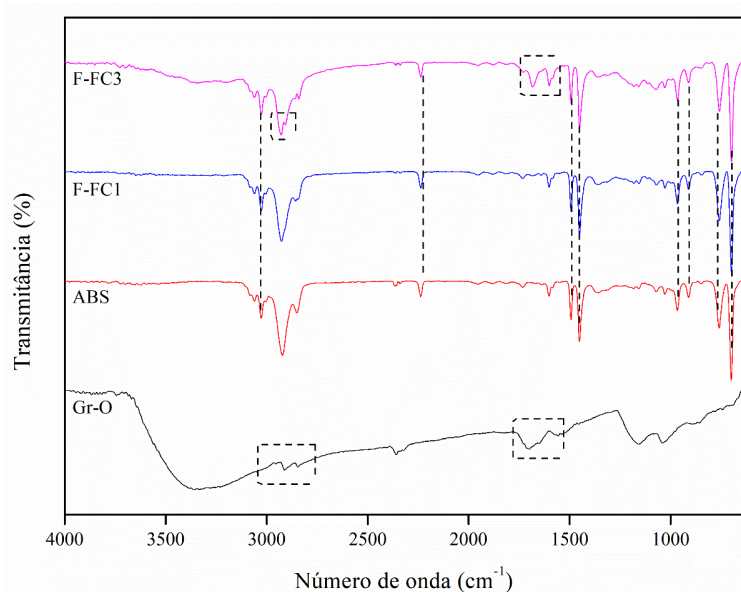
Figura 22 – Espectros de FTIR-ATR compostos pela blenda de ABS com PLA: F-FF6 (ZnO) e F-FF7 (TiO₂)



Fonte: elaborado pela autora (2022)

Os *pellets* com propriedades condutivas também foram analisados e os espectros de FTIR estão apresentados na Figura 23. O óxido de grafite apresenta uma banda em 1704 cm⁻¹ correspondente ao grupo carbonila (C=O) presente na superfície. A banda em aproximadamente 1200 cm⁻¹ está associada às vibrações de estiramento de grupamentos C-O-C, enquanto que a banda em 1060 cm⁻¹ está relacionada a estiramento dos grupos C-O. No espectro da amostra F-FC1 na faixa de 1682 cm⁻¹ - 1601 cm⁻¹ é observada a intensificação de uma variedade de bandas de absorção em comparação com o resultado no espectro FTIR do ABS, evidenciando a incorporação do Gr-O na matriz polimérica, resultados análogos também foram mencionados na literatura (MENSAH; KONADU; AGYEI-TUFFOUR, 2022; SONG *et al.*, 2022).

Figura 23 – Espectros de FTIR-ATR dos filamentos condutivos de ABS com Gr-O nas concentrações de 0,5 % (F-FC1) e 5,0 % (F-FC3), além dos espectros dos materiais (ABS e Gr-O)



Fonte: elaborado pela autora (2022)

4.2.2 Difração de raios X (DRX)

A análise por DRX desempenhou um papel fundamental na caracterização dos compósitos produzidos, permitindo a identificação e comparação da estrutura cristalina dos materiais presentes. Os resultados obtidos foram indicativos de uma bem-sucedida incorporação dos fotocatalisadores ZnO e TiO₂ nos compósitos, sendo a presença desses materiais confirmada tanto por meio das análises de DRX quanto pela técnica de FTIR. Essas informações são de grande relevância para a compreensão da estrutura dos compósitos e seu impacto nas propriedades fotocatalíticas. Dessa forma, o entendimento da estrutura cristalina dos materiais é crucial para a otimização do desempenho dos compósitos e para direcionar o desenvolvimento de aplicações práticas, como a fabricação de protótipos fotocatalíticos e condutivos.

As análises cristalográficas de DRX foram realizadas no ABS, PLA, ZnO, TiO₂ e em todos os compósitos produzidos para investigar e comparar a estrutura cristalina dos fotocatalisadores incorporados. Os resultados indicaram uma boa correspondência dos picos com as estruturas cristalinas do ZnO e TiO₂, bem como com a estrutura amorfa dos polímeros

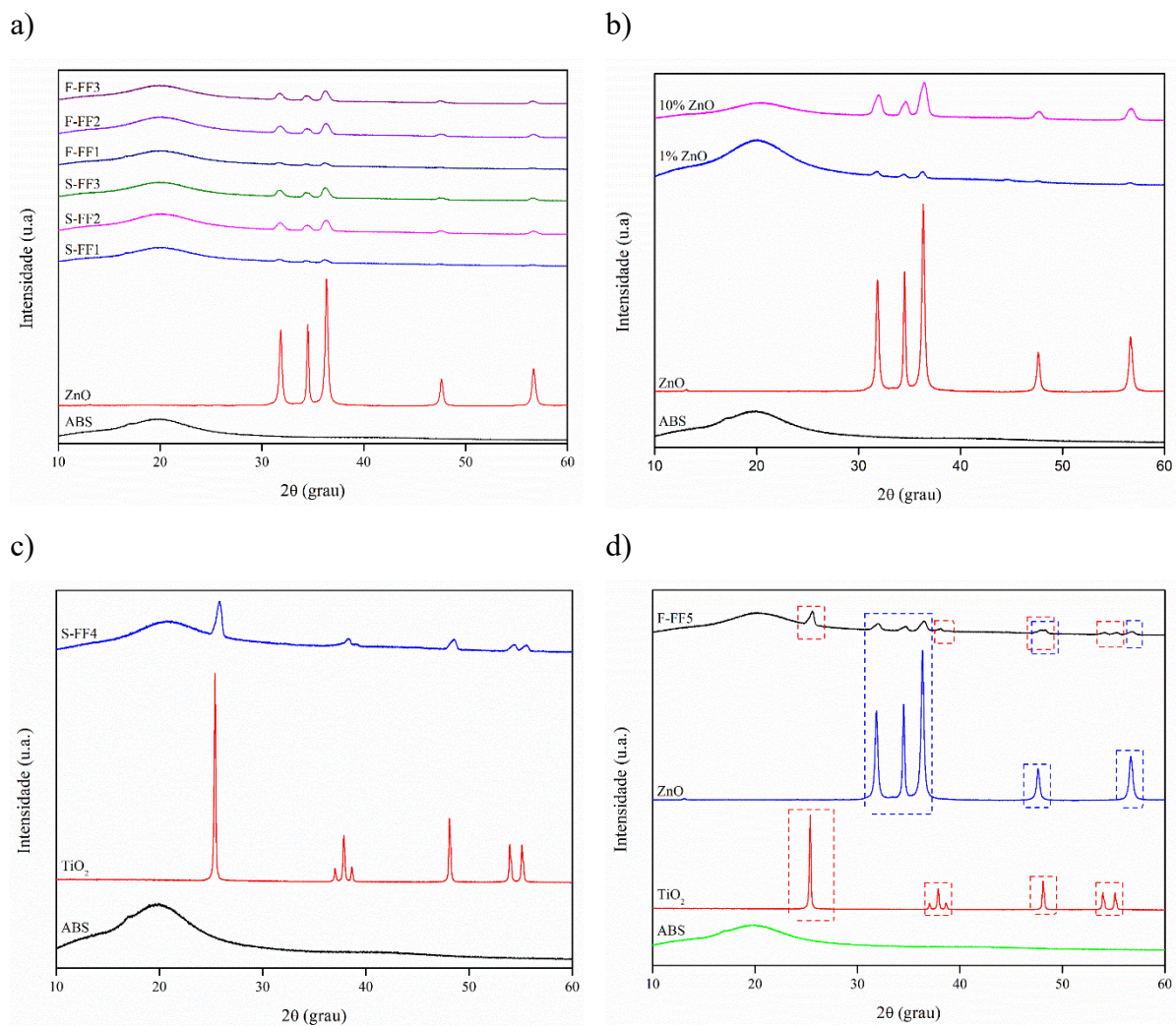
ABS e PLA (Figura 24). O padrão de DRX presente na Figura 24(a) exibe um amplo halo entre 10° e 30° , característico do ABS, que é um material amorfo. Todos os demais picos observados em 2θ iguais a $31,8^\circ$; $34,4^\circ$; $36,3^\circ$; $47,5^\circ$ e $56,6^\circ$ são característicos da estrutura do ZnO, conforme já relatado na literatura (MOLEFE *et al.*, 2015). Esse resultado indica que a mistura foi efetiva e confirma a presença do fotocatalisador nos compósitos produzidos, corroborando com os resultados obtidos pela técnica de FTIR; tal como mencionado por Aldeen, *et al.* (2022), Gautam, *et al.* (2022), assim como George, *et al.* (2021), além de Sahu, *et al.* (2022). No entanto, nessa faixa de percentual mássico de ZnO (1 % - 5 %), os picos não apresentaram diferenças de intensidade, independentemente da metodologia de mistura adotada, mostrando um comportamento similar em todos os compósitos. Entretanto, com o objetivo de realizar uma comparação mais precisa, uma análise de difração de raios X foi realizada na amostra contendo 10 % de ZnO que foi produzida durante a etapa de ensaios preliminares. Diferenças mais expressivas nas intensidades dos picos correspondentes (Figura 24(b)) foram observadas ao se comparar com o compósito contendo apenas 1 % de ZnO. Isso indica que o aumento da concentração de ZnO resulta em uma maior incorporação do fotocatalisador na matriz polimérica, o que pode levar a mudanças estruturais mais pronunciadas nos compósitos.

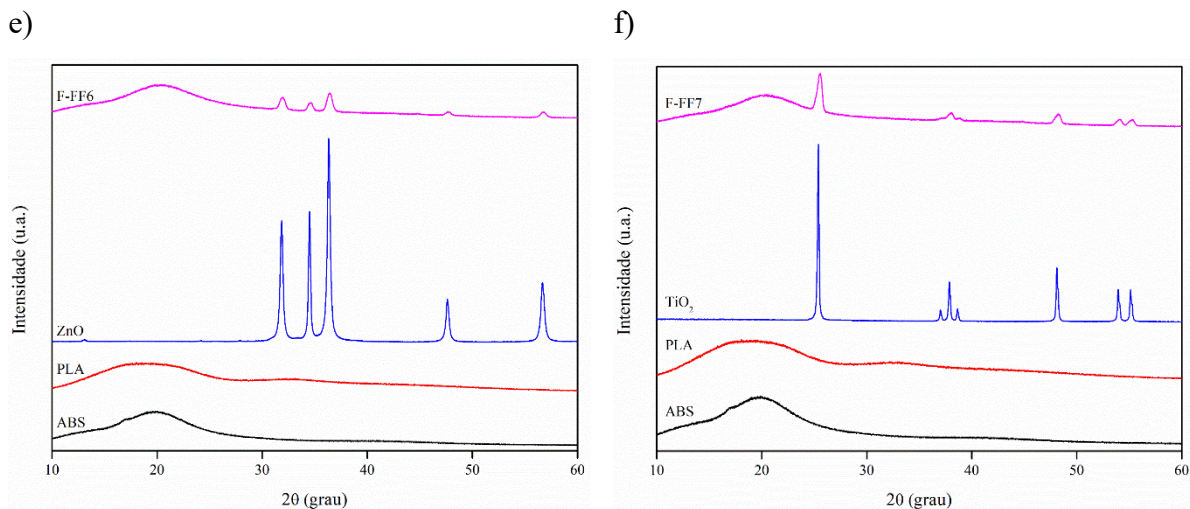
Na Figura 24(c) tem-se o compósito com o semicondutor TiO_2 inserido na matriz polimérica. Os *pellets* de ABS puro e de ABS/ TiO_2 apresentaram um halo em torno de 20° , indicando a natureza amorfa da matriz de ABS, resultado já amplamente divulgado na literatura (GEORGE *et al.*, 2023). No difratograma são observados, principalmente, 5 picos de difração nos valores de 2θ em $25,3^\circ$; $38,7^\circ$; $48,1^\circ$; $53,9^\circ$ e $55,1^\circ$ que são característicos do TiO_2 e que estão em concordância com outros estudos (BENDAOUED *et al.*, 2022; KENNEDY *et al.*, 2023; PRAKASH; GHOSH, 2021). Esses resultados confirmam a presença do TiO_2 nos compósitos e demonstram sua alta cristalinidade.

Na Figura 24(d) é apresentada a comparação realizada com os dois semicondutores (TiO_2 e ZnO) aderidos no ABS. Os picos mencionados no DRX do compósito coincidem bem com as referências da literatura, indicando que a amostra é composta pelos dois fotocatalisadores e que o ZnO e o TiO_2 estão em fases puras e possuem alta cristalinidade. Além disso, foram plotados os difratogramas das amostras que usaram como base polimérica a blenda de ABS e PLA funcionalizada com ZnO (Figura 24(d)) e TiO_2 (Figura 24(e)). O padrão de difração de raios X apresenta todos os picos característicos do semicondutor com o halo amorfo da blenda. É possível confirmar os picos característicos de cada material em ambos os

compósitos produzidos. Esses resultados reforçam que o procedimento de mistura foi efetivo, permitindo a incorporação dos fotocatalisadores na matriz polimérica com preservação das suas estruturas cristalinas.

Figura 24 – Perfil de DRX de todos os compósitos à base de ABS funcionalizados com ZnO, com diferentes proporções e metodologias de mistura





Fonte: elaborado pela autora (2022)

Em resumo, as análises de DRX revelaram a presença dos fotocatalisadores ZnO e TiO₂ nos compósitos, demonstrando uma boa correspondência com as estruturas cristalinas dos materiais de referência. Esses resultados contribuem para a compreensão da estrutura e propriedades dos compósitos, abrindo caminho para o avanço no campo da fotocatalise e suas aplicações.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo

Prosseguindo com a caracterização dos compósitos desenvolvidos, destaca-se a análise realizada por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo. Essa técnica desempenha um papel crucial ao permitir a observação detalhada da morfologia e distribuição dos componentes nos compósitos funcionais à base de ABS. Através do FEG, foi possível obter informações visuais que contribuíram para a compreensão mais completa desses materiais funcionais.

Nas Figuras 25(a) e (b) é possível observar claramente a morfologia das partículas de ZnO em forma de bastão depositadas na superfície do polímero. Por outro lado, nas Figuras 25(c) e (d), que correspondem aos compósitos produzidos pela mistura por fusão, a matriz polimérica é mais visível e as nanopartículas são observadas no interior da matriz com menor exposição superficial. As imagens estão na mesma escala de aumento para possibilitar a

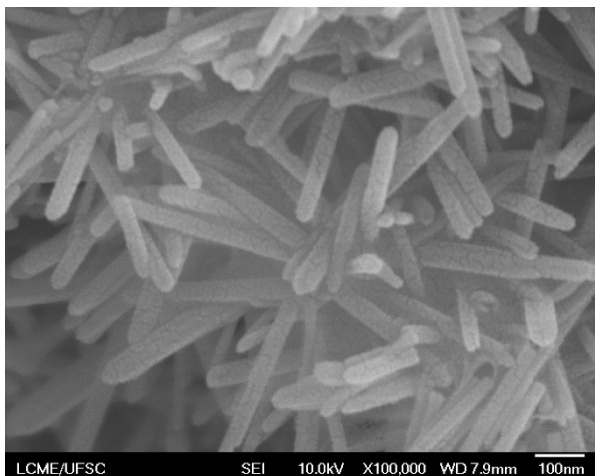
comparação. Essa diferença de morfologia está diretamente relacionada ao processo de mistura empregado, em que a fusão promoveu a incorporação do material funcional na matriz polimérica. Vale ressaltar que a distribuição das nanopartículas na superfície do ABS não é uniforme. Este comportamento coincide com estudos anteriores realizados e que investigaram a fabricação de filamentos fundidos com composições à base de ABS contendo outros materiais funcionais, como grafeno, nanotubos de carbono e dióxido de titânio, nos quais também foram observados aglomerados e uma distribuição não homogênea das nanopartículas na matriz polimérica (CERETTI *et al.*, 2022).

Nas Figuras 25(e) e (f) são apresentadas as imagens do compósito à base de ABS funcionalizado com Gr-O. Observa-se uma superfície não homogênea e altamente rugosa, o que dificulta a identificação das folhas de grafite, como é esperado em materiais compósitos de carbono (Figura 25(e)), resultados análogos foram igualmente documentados por Redondo, Muñoz e Pumera (2021). A textura rugosa da superfície pode ser considerada um aspecto relevante para aprimorar a resposta eletroquímica do material (FOSTER *et al.*, 2020). Em estudos recentes semelhantes, nos quais compósitos à base de ABS reforçados com óxido de grafeno foram utilizados, os pesquisadores observaram uma morfologia mais rugosa, característica de um material dúctil, devido à interação das camadas de grafeno na matriz polimérica que se distribuíram em diferentes orientações (CAMARGO *et al.*, 2022).

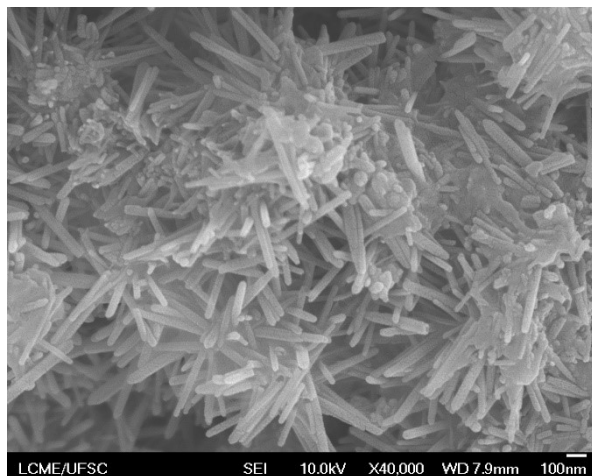
No entanto, a falta de homogeneidade pode ter comprometido a condutividade do filamento contendo grafite, conforme evidenciado nos testes de aplicação. Além disso, chama atenção na Figura 25(f) a presença de uma superfície brilhante com formato esférico. A mudança de forma de um material sem alterar sua composição é uma tarefa desafiadora, o que suscita a possibilidade de que essas esferas sejam compostas por grafeno (NAZARIAN-SAMANI *et al.*, 2016). Em um estudo publicado, foi demonstrada experimentalmente a obtenção de partículas esféricas de grafeno por meio de um método hidrotérmico de uma única etapa. No processo, as folhas de grafeno oxidado (GO) foram agregadas de forma controlada em uma solução aquosa através da manipulação do pH. A suspensão aquosa resultante foi, então, transferida para uma autoclave revestida de teflon e aquecida a 160 °C por 10 h, o que permitiu a automontagem das folhas de GO em esferas ocas de grafeno (CAO, Jianyun *et al.*, 2013). Assim, é possível que a presença do polímero (ABS) durante o processo de mistura por fusão tenha influenciado esse resultado.

Figura 25 – Imagens de FEG das amostras: (a, b) S-FF3, (c,d) F-FF3 e, (e,f) F-FC3

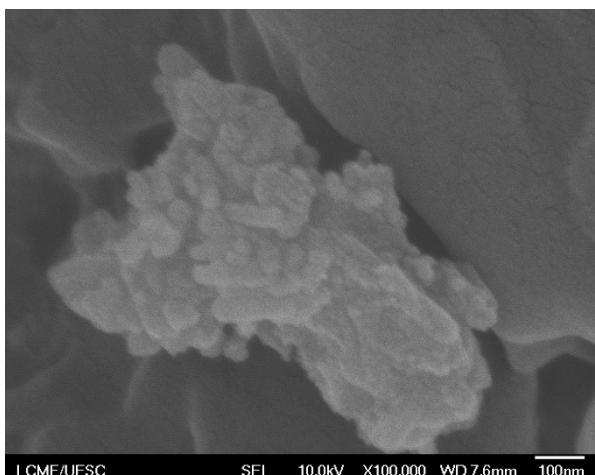
a)



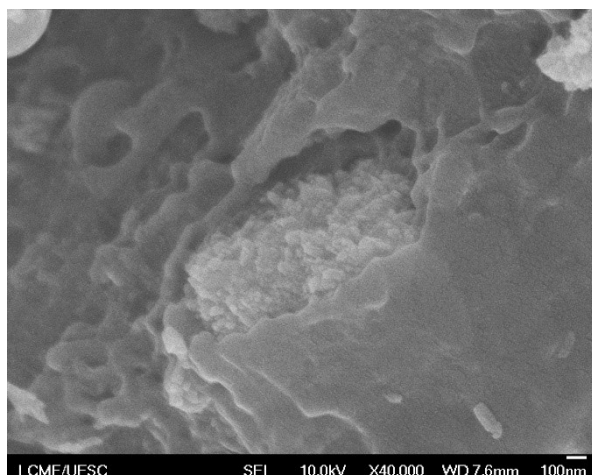
b)



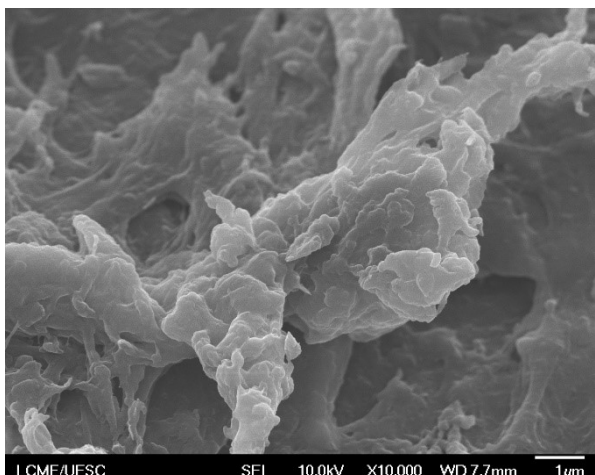
c)



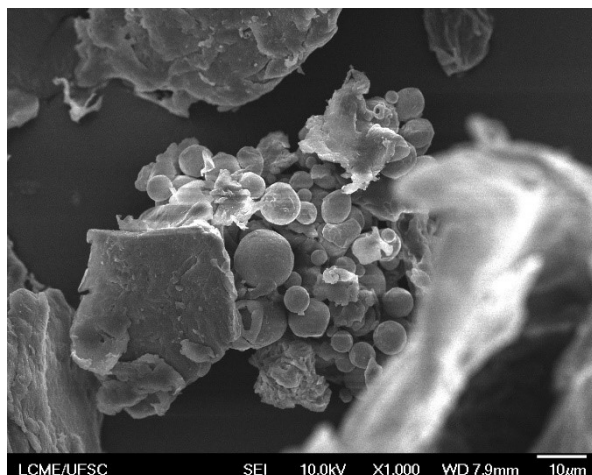
d)



e)



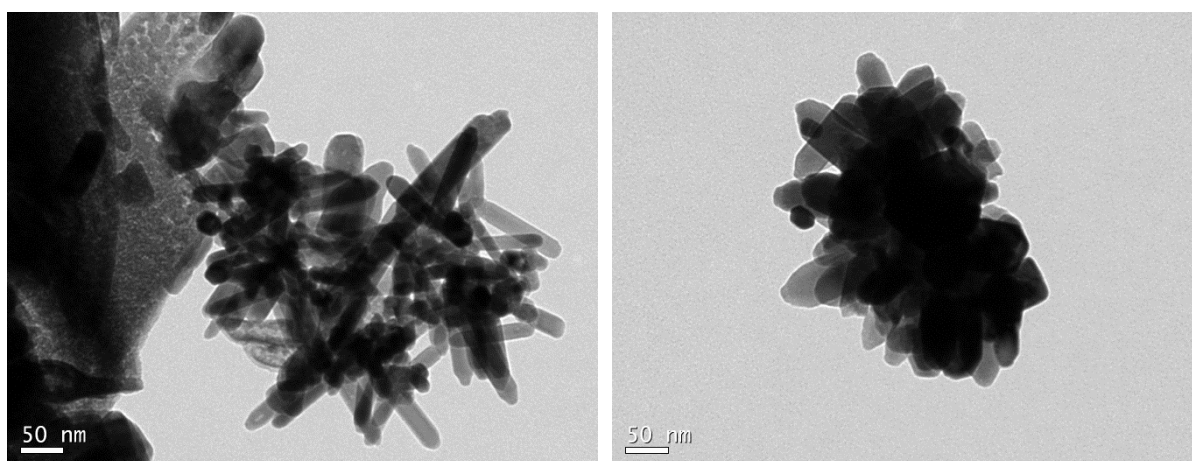
f)



Fonte: elaborado pela autora (2023)

A fim de complementar os resultados obtidos pelo FEG do compósito de ABS com ZnO, realizou-se uma análise utilizando o microscópio eletrônico de transmissão (MET) focalizando especificamente no ZnO com o intuito de comprovar sua morfologia. Os resultados dessa análise estão representados na Figura 26. De acordo com esses resultados, fica evidente que as nanoestruturas de ZnO apresentam, predominantemente, uma forma de bastão. Isso sugere que o crescimento dessas nanoestruturas ocorreu ao longo de uma direção específica. Além disso, a análise microscópica revelou que as partículas exibem variações tanto em comprimento quanto em diâmetro.

Figura 26 – Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ZnO



Fonte: elaborado pela autora (2023)

4.2.4 Análise termogravimétrica

Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos diferentes materiais empregados. A partir das curvas de termogravimetria (TG) e derivada termogravimétrica (DTG) verificou-se que a degradação do ABS ocorreu em uma única etapa, enquanto a decomposição da blenda (ABS/PLA) envolveu duas etapas distintas. No caso do ABS puro, uma perda de massa de 95 % a 470 °C foi observada, culminando na completa degradação do material a 500 °C (Figura 27(a)), indicando uma boa estabilidade térmica, resultados semelhantes também foram relatados por Billah *et al.* (2020) e Tambrallimath *et al.* (2019). Durante a degradação do ABS, os principais produtos da pirólise são os monômeros de estireno e benzeno, tais como α -metil-estireno e

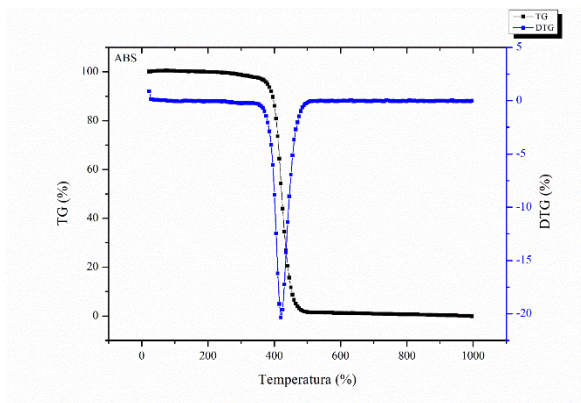
benzenobutanonitrila (LIU, G.; LIAO; MA, 2017). Os compósitos que possuíam o ABS como componente polimérico base apresentaram uma resposta semelhante. O filamento contendo TiO_2 - F-FF4 (Figura 27(d)) exibiu comportamento similar ao ABS puro, com a mesma perda de massa. Por outro lado, o filamento contendo ZnO: S-FF3 (Figura 27(c)) apresentou uma perda de massa de 90 % a 470 °C. Dessa forma, constatou-se que a estabilidade térmica do compósito ABS/ZnO foi ligeiramente superior em relação aos outros casos, indicando que a adição do ZnO à matriz polimérica contribuiu para o aumento da estabilidade térmica do filamento. No caso do filamento contendo ZnO e TiO_2 (F-FF5), também foi observada a perda de massa de 90 % em 470 °C (Figura 27(e)). O mesmo comportamento foi observado para o filamento contendo material condutor - F-FC2 (Figura 27(h)).

Por outro lado, o polímero PLA apresentou uma degradação em temperaturas mais baixas, com 90 % de perda de massa ocorrendo a 360 °C (Figura 27(b)), resultados similares também foram reportados por Kennedy et al. (2023), Pacheco e Dornellas (2023). Portanto, nos filamentos que utilizaram a blenda de ABS/PLA como matriz polimérica, como exemplificado pelos filamentos F-FF6 (Figura 27(f)) e F-FF7 (Figura 27(g)), observou-se uma perda de massa próxima a 300 °C associada à decomposição do PLA em óxidos de carbono até a forma monomérica. Em seguida, o comportamento dos filamentos assemelhou-se aos filamentos à base de ABS, apresentando uma nova perda de massa a 470 °C. É importante destacar que, assim como observado nos filamentos contendo apenas ABS como base, a adição do ZnO promoveu um leve aumento na temperatura de degradação total. A Figura 27(i) apresenta as curvas termogravimétricas de todas as amostras, permitindo uma análise visual comparativa dos materiais avaliados.

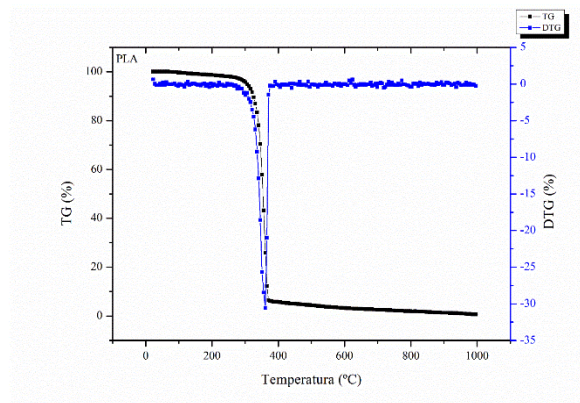
De fato, esse experimento mostrou que é possível extrudar os filamentos contendo ambos os fotocatalisadores e realizar a impressão em 3D. Isso se deve ao fato de que as temperaturas utilizadas durante o processo de mistura por fusão, na extrusora e na impressora 3D se encontram abaixo da faixa de temperatura de degradação dos materiais avaliados. Portanto, essa abordagem viabiliza a utilização desses filamentos para a impressão tridimensional, ampliando as possibilidades de aplicação desses materiais na fabricação de objetos complexos e personalizados.

Figura 27 – Análise termogravimétrica de ABS, PLA e seus compósitos: a) ABS; b) PLA; c) S-FF3; d) F-FF4; e) F-FF5; f) F-FF6; g) F-FF7 e h) F-FC2

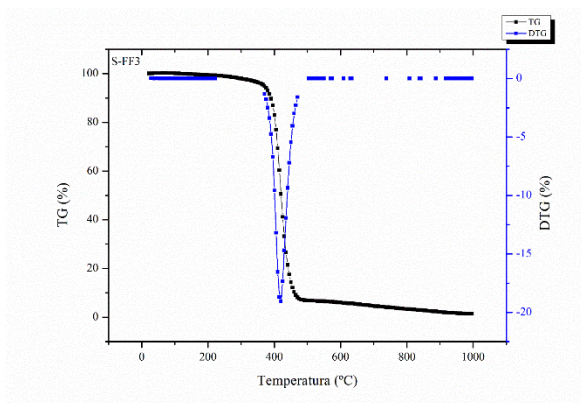
a)



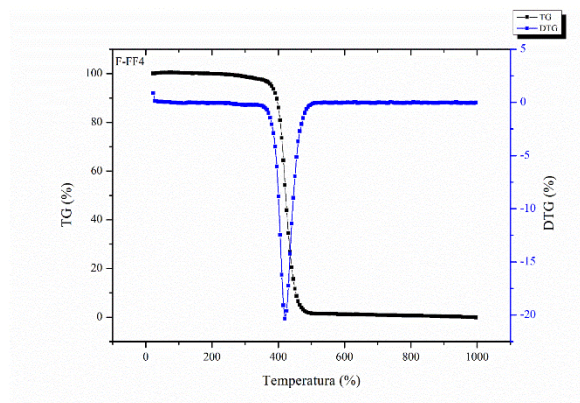
b)



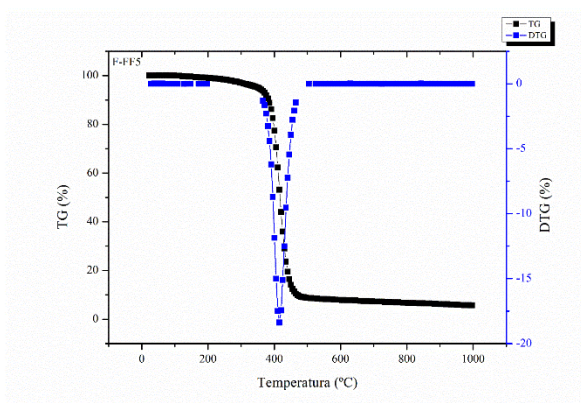
c)



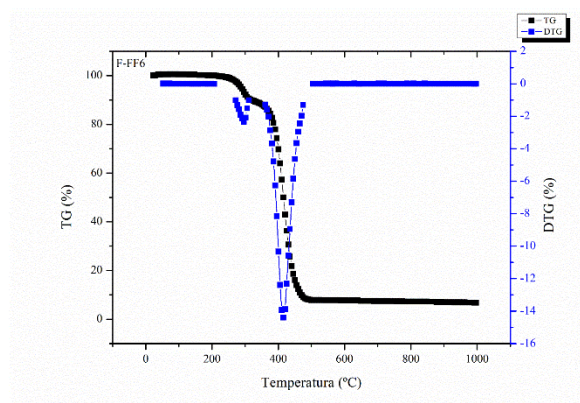
d)



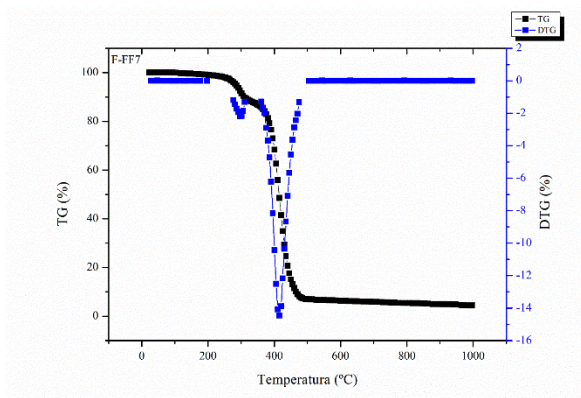
e)



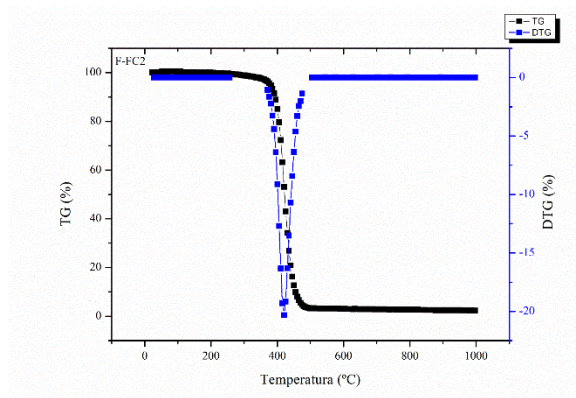
f)



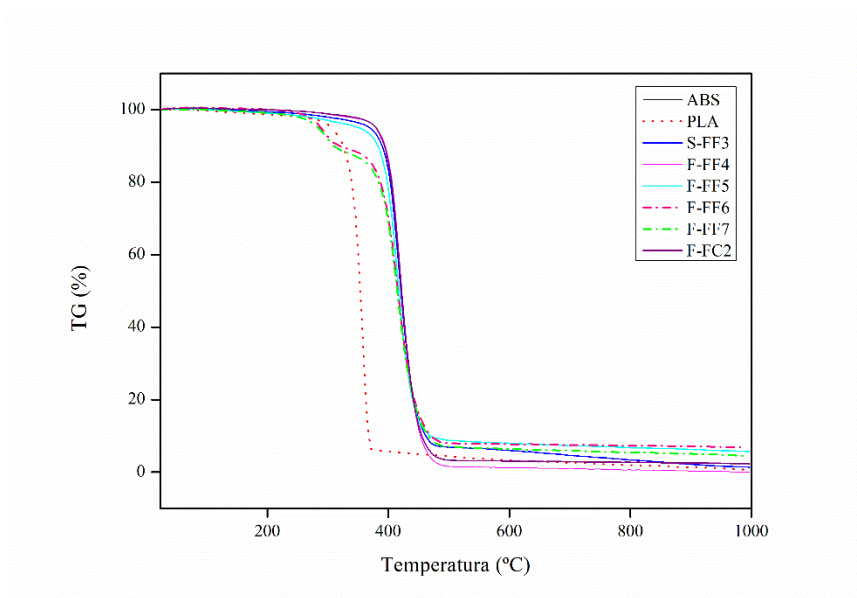
g)



h)



i)



Fonte: elaborado pela autora (2023)

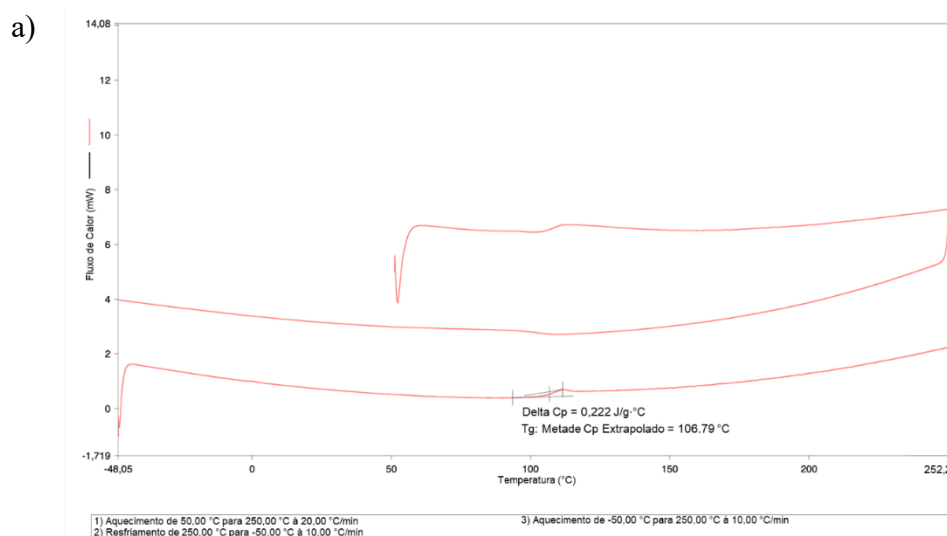
A adição de cargas como ZnO ou TiO₂ pode aumentar a estabilidade térmica dos polímeros por várias razões. As partículas podem interagir com a matriz polimérica, aumentando sua estabilidade térmica, formando uma barreira física que dificulta a mobilidade molecular e reduzindo a degradação térmica do polímero. Além disso, as cargas podem ter uma condutividade térmica maior que a do polímero. Ao incorporá-las na matriz polimérica, a dissipação de calor é aprimorada, o que resulta em uma melhor estabilidade térmica do compósito. É importante ressaltar que o efeito da adição de cargas na estabilidade térmica dos polímeros pode variar de acordo com o tipo de carga, sua concentração, a dispersão na matriz

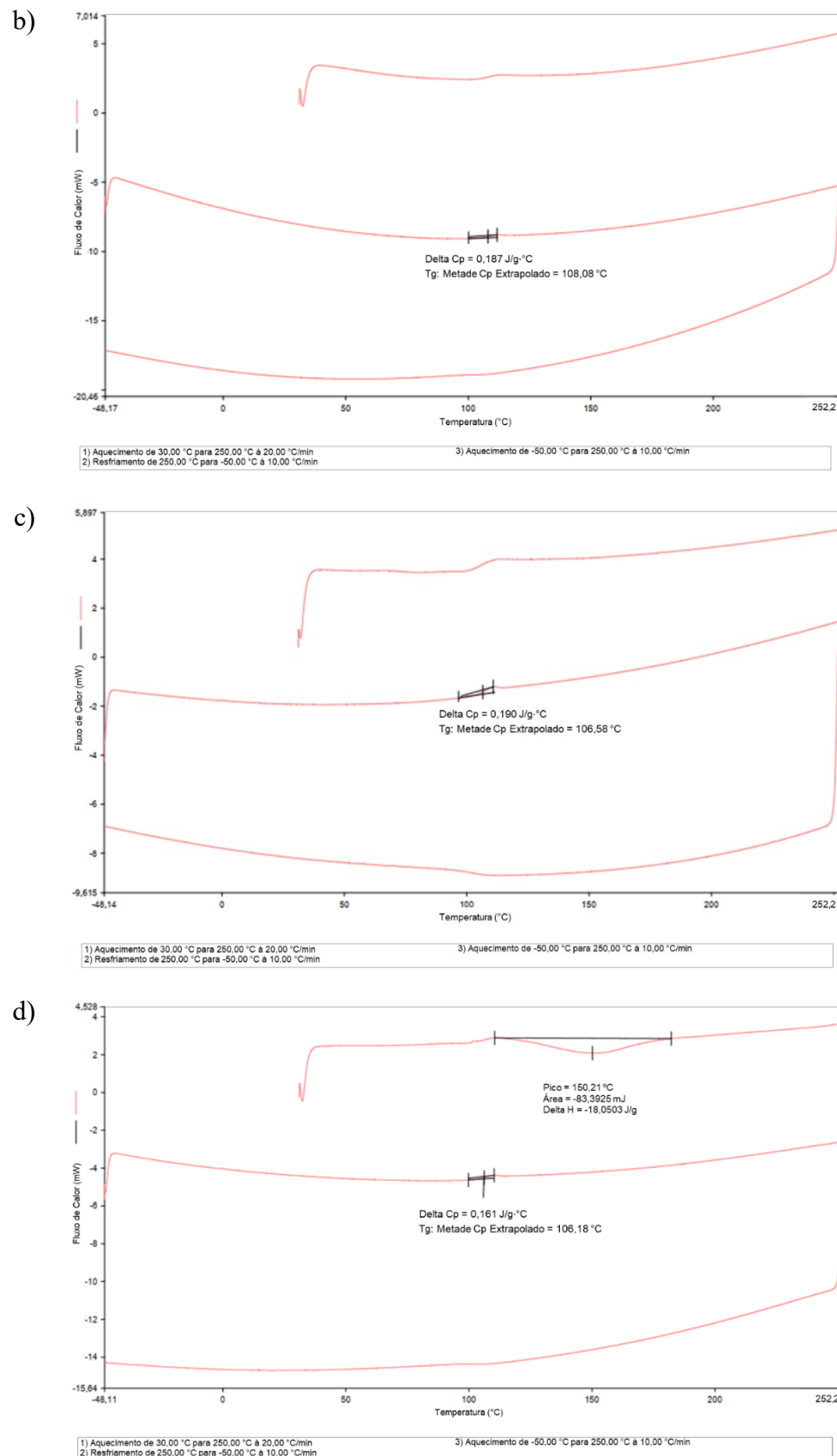
polimérica e as interações entre as cargas e o polímero (BENDAOUED *et al.*, 2022; SU *et al.*, 2023; THIPPERUDRAPPA; ULLAL KINI; HIREMATH, 2020).

4.2.5 Calorimetria exploratória diferencial

Com o propósito de investigar o efeito do processamento do polímero, englobando as etapas de solubilização com solvente, extrusão e impressão na presença de ZnO e TiO₂ sobre a sua estrutura, procedeu-se à realização de análise das transições térmicas por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Observou-se que ambas as amostras manifestaram uma reação de calor endotérmica. A Figura 28 ilustra uma comparação entre a amostra de ABS processada (Figura 28(a)), ABS com ZnO (Figura 28(b)), ABS com TiO₂ (Figura 28(c)) e ABS com ambos os semicondutores (Figura 28(d)). A introdução dos fotocatalisadores na matriz polimérica resultou em ligeiras diferenças nas temperaturas de transição vítrea (T_g) do polímero. O ABS apresenta uma T_g aproximada de 106,79 °C e essa temperatura se manteve praticamente inalterada com a adição de TiO₂ (106,58 °C), assim como na combinação de ambos os semicondutores (106,18 °C). No entanto, o nanocompósito contendo ZnO evidenciou uma leve modificação no valor de T_g, com um aumento de 106,79 °C para 108,08 °C.

Figura 28 – Termogramas DSC com as temperaturas de transição vítrea das amostras: a) filamento de ABS processado; b) S-FF3; c) F-FF4; e, d) F-FF5

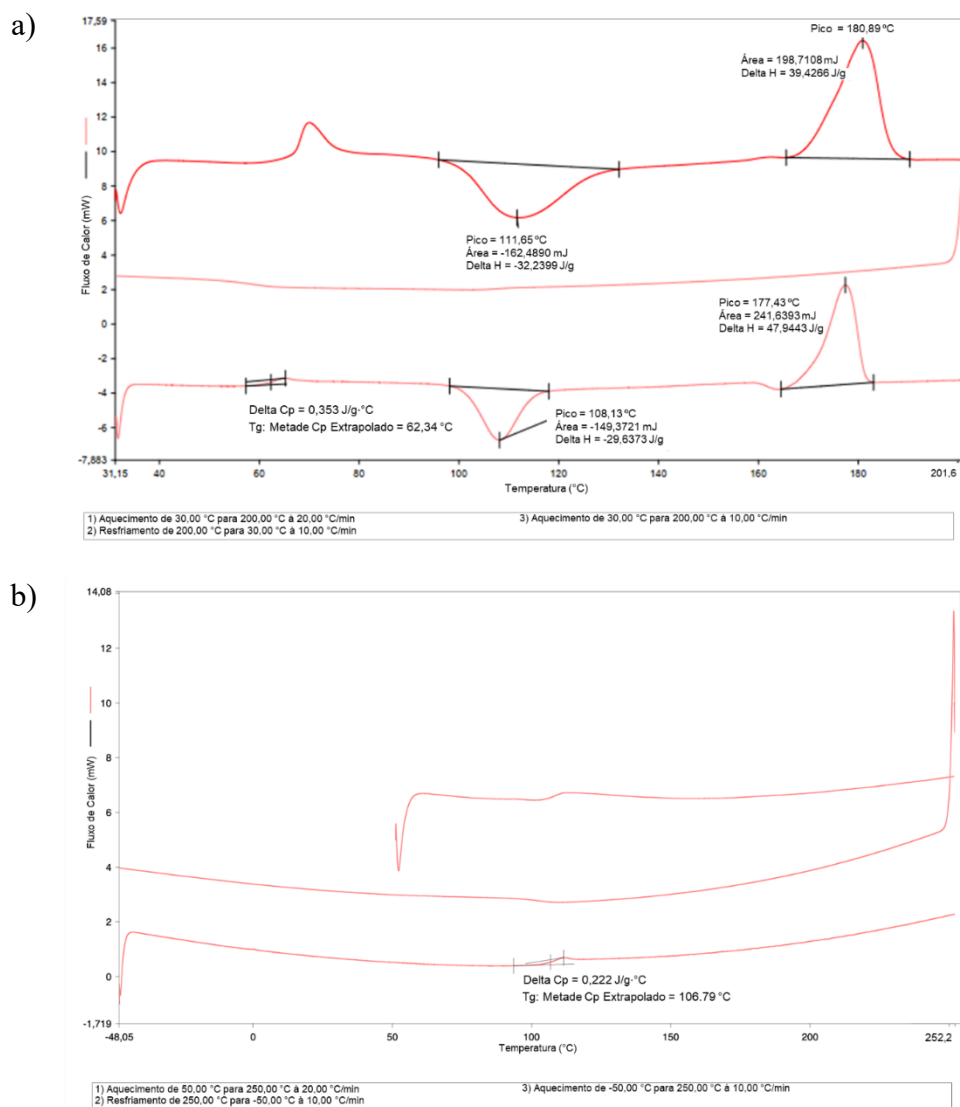


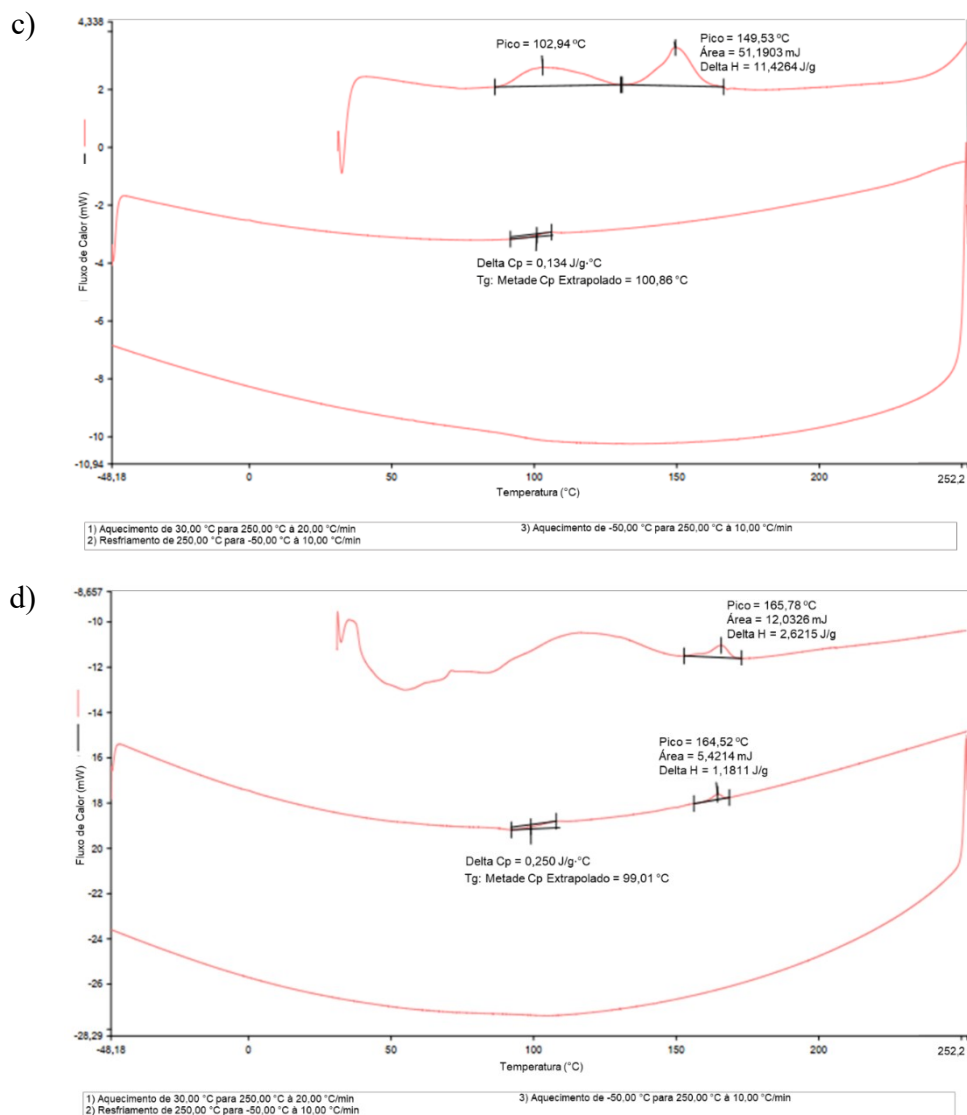


Fonte: elaborado pela autora (2023)

A análise térmica foi estendida aos filamentos produzidos a partir da blenda de ABS/PLA. Para essa investigação, foram plotados os gráficos correspondentes na Figura 29 representando o filamento de PLA puro (Figura 29(a)), ABS puro (Figura 29(b)), blenda ABS/PLA com ZnO (Figura 29(c)) e blenda ABS/PLA com TiO₂ (Figura 29(d)). É importante ressaltar que o PLA demonstrou uma temperatura de transição vítrea (T_g) inferior, registrando um valor de 62,34 °C, enquanto o ABS, como mencionado anteriormente, exibiu uma T_g de 106,79 °C. Portanto, para ambos os compósitos à base da blenda observou-se uma redução nos valores de T_g: F-FF6 com 100,86 °C e F-FF7 com 99,01 °C.

Figura 29 – Termogramas DSC com as temperaturas de transição vítrea das amostras: a) filamento de PLA processado; b) filamento de ABS processado; e, c) F-FF6 e d) F-FF7

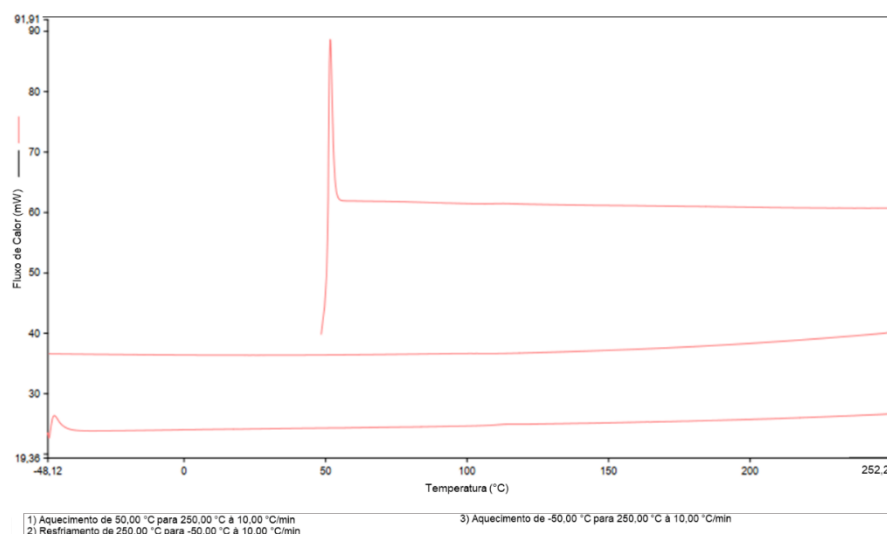




Fonte: elaborado pela autora (2023)

Por último, cabe ressaltar a realização da análise de DSC no compósito à base de ABS funcionalizado com óxido de grafite, conforme ilustrado na Figura 30. Entretanto, devido à característica leve da amostra e ao seu volume considerável, foi inviável obter uma identificação precisa das temperaturas de transição. Isso pode ser atribuído, em parte, a uma limitação do equipamento utilizado. Apesar do porta amostra ter sido preenchido por completo, a quantidade de material disponibilizado foi inferior à necessária (apenas 3,980 mg). Essa disparidade de massa comprometeu a obtenção de resultados termográficos definitivos.

Figura 30 – Termograma DSC do filamento com material condutivo (F-FC3)



Fonte: elaborado pela autora (2023)

Todos os dados discutidos anteriormente foram organizados e resumidos na Tabela 4. Essa tabela oferece uma visão geral do comportamento térmico dos diferentes materiais investigados, possibilitando uma comparação clara e objetiva entre eles. Através da análise desses resultados, é possível observar o impacto da adição dos fotocatalisadores ZnO e TiO₂ nas propriedades dos compósitos de ABS, bem como a influência do PLA. Essa compilação de dados representa um recurso fundamental para uma compreensão mais aprofundada e fundamentada dos materiais estudados.

Tabela 4 – Comportamento térmico do ABS e dos filamentos funcionais observados por DSC

Material	Tg (°C)	Delta Cp (J/g·°C)
ABS	106,79	0,222
PLA	62,34	0,353
S-FF3	108,08	0,187
F-FF4	106,58	0,190
F-FF5	106,18	0,161
F-FF6	100,86	0,134
F-FF7	99,01	0,250

Fonte: elaborado pela autora (2023)

A blenda de ABS/PLA geralmente apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) menor em comparação com o ABS puro devido às características e interações entre os polímeros. A T_g é a temperatura na qual ocorre uma transição de comportamento do polímero de uma fase rígida para uma fase amorfa ou viscosa. No caso do ABS, que consiste na copolimerização entre três monômeros (acrilonitrila, butadieno e estireno), sua T_g situa-se em torno de 100 °C - 110 °C. Por outro lado, o PLA é considerado um polímero de fonte renovável, com uma T_g em torno de 60 °C - 65 °C. Quando esses polímeros são misturados na forma de blenda, ocorrem interações entre as cadeias poliméricas. No caso da blenda ABS/PLA, a presença do PLA, com uma T_g inferior, pode interagir com o ABS, resultando em uma redução da T_g global da blenda. Essa redução pode ser resultante da estrutura mais rígida, o que pode limitar a movimentação e a flexibilidade das cadeias poliméricas. É importante ressaltar que a T_g de uma blenda polimérica depende de vários fatores, como a composição e proporção dos polímeros na mistura, a morfologia resultante, as interações entre as cadeias poliméricas e o histórico térmico da amostra. Portanto, podem ocorrer variações na T_g da blenda de ABS/PLA dependendo das condições específicas de processamento e formulação utilizadas (DONG, W. *et al.*, 2015; RAMANJANEYULU; VENKATACHALAPATHI; PRASANTHI, 2021).

4.2.6 Ensaio mecânico de tração

Ensaio mecânico de tração foram conduzidos nos filamentos com o propósito de investigar o impacto dos processos de mistura e extrusão na resistência mecânica dos materiais em relação aos polímeros ABS e PLA. A Figura 31 apresenta os resultados médios do módulo de Young, da tensão máxima de tração e da deformação na ruptura dos filamentos, fornecendo uma análise detalhada das propriedades mecânicas avaliadas.

O módulo de Young é uma grandeza que reflete a elasticidade linear de um material (RAFIEE; ESKANDARIYUN, 2019), sendo definido como a relação entre a tensão aplicada e a deformação resultante. Um módulo de Young maior indica maior resistência à deformação e rigidez do filamento. Verificou-se que o módulo de Young do ABS foi aproximadamente 2,5 vezes superior ao do PLA, indicando que o PLA é mais frágil em comparação ao ABS. Entretanto, ao se adicionar nanopartículas de ZnO ao ABS observou-se uma redução no módulo de elasticidade, mesmo com uma concentração menor do material funcional. Ao considerar a média das seis amostras de ABS com ZnO (S-FF1, S-FF2, S-FF3, F-FF1, F-FF2 e F-FF3),

independentemente da concentração do fotocatalisador ou do processo de mistura, a relação entre a tensão e a deformação foi reduzida em aproximadamente 87 % em comparação ao polímero ABS não funcionalizado. No caso dos filamentos condutivos obtidos através do processo de mistura por fusão (F-FC1, F-FC2 e F-FC3), uma redução no módulo de Young (Figura 31(a)) também foi observada.

Foi observado que a adição de PLA causou alterações na estrutura dos filamentos (F-FF6 e F-FF7), resultando em um maior percentual de deformação desses filamentos "blenda" em comparação aos polímeros ABS ou PLA (Figura 31(c)). Além disso, o filamento contendo TiO_2 (F-FF7) apresentou um módulo de Young maior em relação ao filamento contendo ZnO (F-FF6) como fotocatalisador. É importante destacar que as partículas não estão distribuídas de forma homogênea na matriz polimérica, apesar dos procedimentos de mistura utilizados. Portanto, os resultados obtidos podem apresentar variações entre as amostras, o que também justifica os elevados valores de desvios padrão determinados para algumas amostras. Além disso, os filamentos contendo a blenda PLA/ABS causaram o entupimento do bico de impressão do equipamento 3D, mesmo com o ajuste dos parâmetros e o uso do maior diâmetro disponível para o modelo da impressora utilizada. A justificativa para esse resultado não está necessariamente associada à resistência mecânica dos filamentos, uma vez que parâmetros incertos e aleatórios afetam as propriedades dos nanocompósitos, como a quantidade de material funcional em cada amostra. A literatura também discute essa questão, levantando a possibilidade de variações nos resultados (GOH *et al.*, 2020; GUO, Y. *et al.*, 2020).

No caso em que foi explorada a utilização conjunta dos semicondutores TiO_2 e ZnO (F-FF5), o filamento resultante foi o mais frágil entre todos os produzidos, apresentando a menor resistência à tração, rompendo com uma pequena deformação (Figura 31 (b)). É importante ressaltar que a utilização simultânea dos fotocatalisadores não é viável do ponto de vista mecânico, comprometendo as características termoplásticas necessárias para sua aplicação como matéria-prima em impressoras do tipo FDM. Portanto, esse filamento também não apresentou propriedades adequadas para a execução da impressão. Nesse caso, o problema está relacionado à fragilidade do material, que se rompia durante a tração do equipamento de impressão ao direcionar o filamento para o bloco aquecedor.

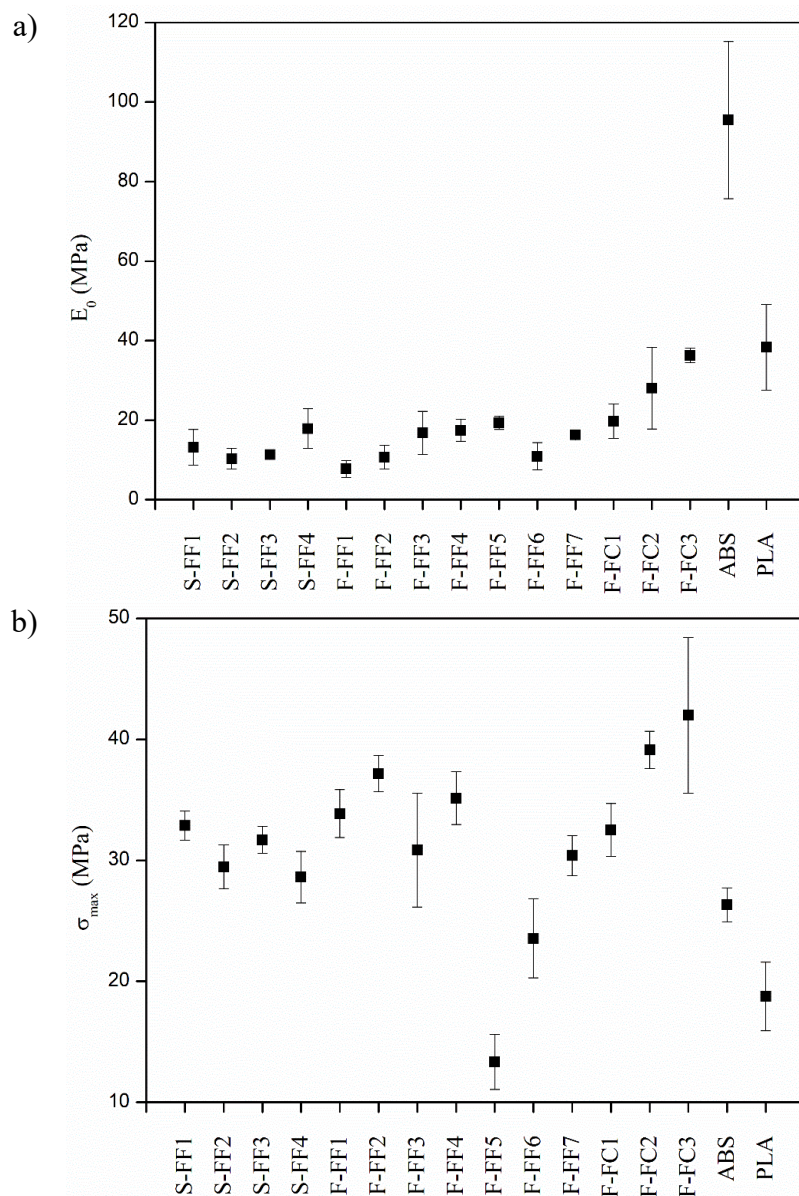
De forma geral, as alterações nas propriedades mecânicas dos compósitos fotocatalíticos ou condutivos à base de ABS ou PLA são atribuídas, principalmente, às interações da nanoestrutura das partículas funcionais com os polímeros. Essas interações podem

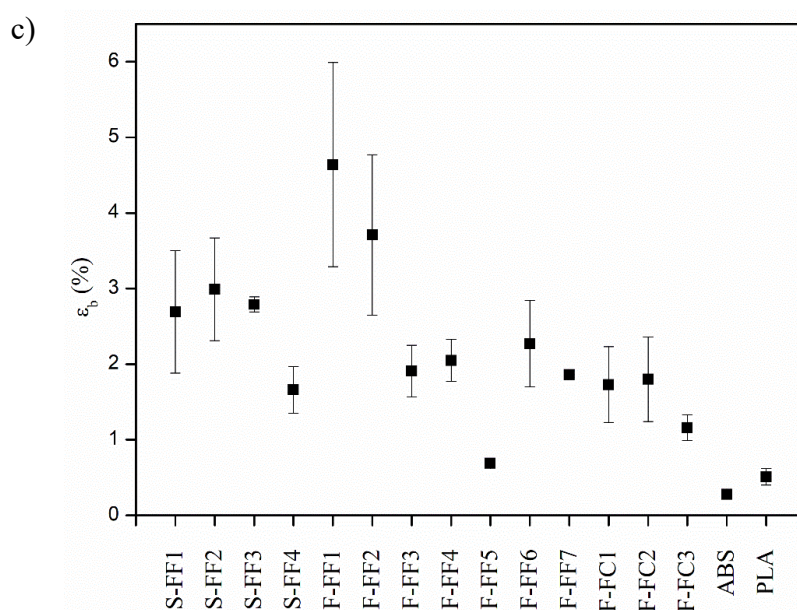
ser influenciadas pela concentração local de partículas agregadas, pelos reagentes utilizados ou pelas variações de temperatura. Tais variações dificultam a obtenção de propriedades consistentes em um filamento, resultando em amostras que diferem umas das outras, ao contrário dos filamentos comerciais, cujas frações volumétricas constituintes (Black Magic[®], Proto-Paste[®]) e propriedades mecânicas são geralmente suficientes para fornecer uma estimativa precisa de suas propriedades. Conforme demonstrado em um estudo publicado por Shalom *et al.* (2019), as diferenças na dispersão das partículas podem causar até 50 % de variação na resistência, 20 % no módulo e 80 % na tenacidade dos filamentos ou peças produzidas. Além disso, a falta de dispersão homogênea dos materiais também pode explicar a ampla faixa de erro observada entre filamentos de mesma composição.

Portanto, prever e definir as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de polímero com partículas funcionais através da produção de *pellets* e extrusão de filamentos é um desafio. Em um estudo recente, Camargo *et al.* (2022) relataram a alteração das propriedades mecânicas e elétricas de peças produzidas pelo processo FDM utilizando ABS reforçado com grafeno como matéria-prima. Os resultados mostraram que o aumento na massa do óxido de grafeno levou à formação de aglomerados na estrutura da matriz polimérica, resultando na redução da resistência ao impacto devido à formação de pontos de tensão e tornando o material mais frágil, prejudicando suas propriedades mecânicas.

Concluindo, os compósitos poliméricos desenvolvidos neste estudo para a produção de filamentos termoplásticos funcionais demonstraram modificações nas propriedades mecânicas de tração em comparação com os polímeros comerciais. Observou-se que o módulo de Young foi reduzido em todas as amostras em relação ao filamento de ABS. Essas alterações são atribuídas às propriedades interfaciais entre os componentes do compósito, bem como suas interações e morfologias. Esses resultados destacam a importância de compreender e controlar as interfaces nos compósitos poliméricos para otimizar suas propriedades mecânicas.

Figura 31 – Valores médios das propriedades mecânicas dos filamentos poliméricos puros e com concentrações variadas de partículas funcionais: a) módulo de Young (E_0); b) tensão máxima de tração (σ_{\max}) e c) deformação na ruptura dos filamentos (ϵ_b)





Fonte: elaborado pela autora (2023)

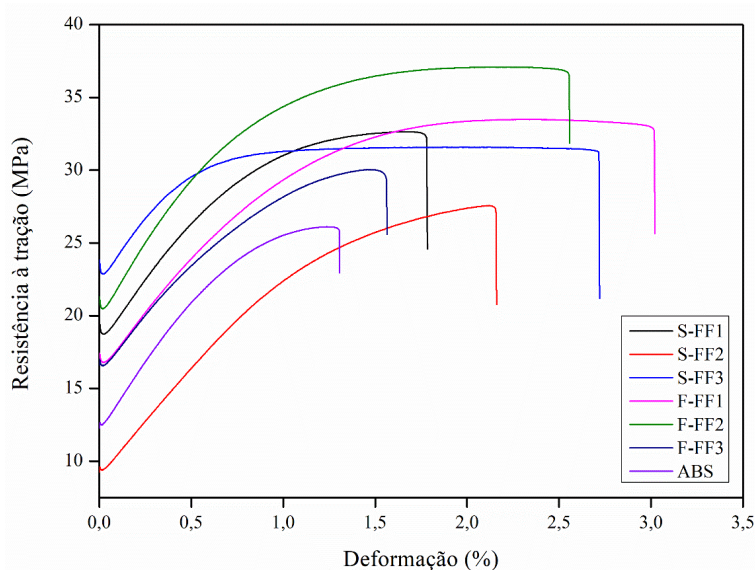
As curvas de tensão-deformação do ABS, PLA e diferentes composições de filamentos também foram analisadas. Os ensaios foram realizados em pelo menos quatro corpos de prova, sendo os valores médios calculados. Diferenças no comportamento das curvas com a adição de partículas nano e microscópicas foram observadas. No entanto, variações pronunciadas quando a proporção desses materiais funcionais foi alterada não foram verificadas. É importante destacar que, para as análises dos polímeros não funcionalizados, não foram utilizados filamentos comerciais disponíveis, mas sim filamentos produzidos seguindo todo o procedimento metodológico.

A propriedade mecânica em termos de resistência à tração foi melhorada para os compósitos de ABS/ZnO em comparação com o polímero puro. Os filamentos apresentaram maior deformação, porém suportaram uma tensão maior do que o polímero puro (Figura 32). As amostras de filamentos F-FF1, F-FF2 e S-FF3 apresentaram o maior percentual de deformação, sendo os materiais com a maior região plástica. Assim como os resultados que foram obtidos, Mohapatra *et al.* (2023) também observaram um cenário semelhante nas análises de tração de PLA puro e nos compósitos.

Resultados similares foram relatados na literatura para situações em que no ABS houve a adição de material funcional. Por exemplo, a adição de metal de alumínio nas camadas de ABS aumentou sua resistência e reduziu sua capacidade de alongamento (KUMAR *et al.*, 2022). Além disso, em estudo sobre a adição conjunta de grafeno, nanotubos de carbono e TiO₂

na matriz do ABS, foi observado um efeito sinérgico notável, que levou a uma dispersão melhorada e a um módulo de tração e resistência superiores em comparação ao ABS impresso em 3D não funcionalizado (CERETTI *et al.*, 2022).

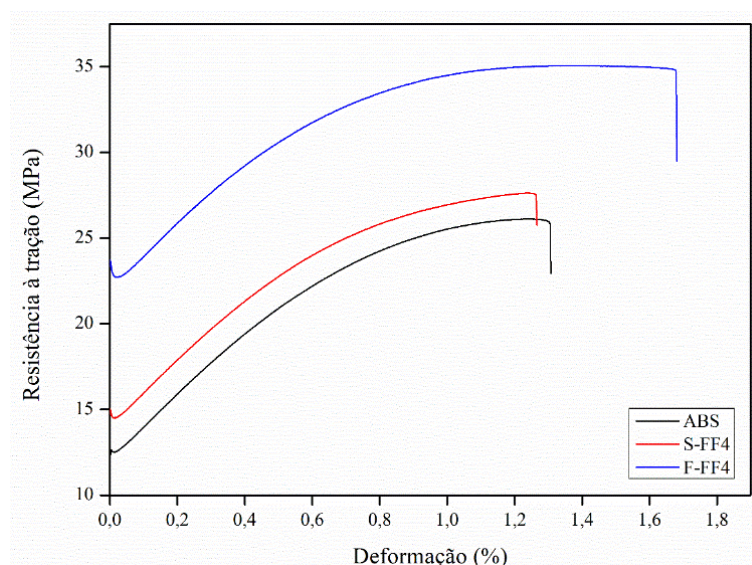
Figura 32 – Curvas de tensão-deformação dos filamentos produzidos: S-FF1 (1 % ZnO, 99 % ABS, mistura por solução); S-FF2 (2,5 % ZnO, 97,5 % ABS, mistura por solução); S-FF3 (5 % ZnO, 95 % ABS, mistura por solução); F-FF1 (1 % ZnO, 99 % ABS, mistura por fusão); F-FF2 (2,5 % ZnO, 97,5 % ABS, mistura por fusão); F-FF3 (5 % ZnO, 95 % ABS, mistura por fusão) e ABS puro



Fonte: elaborado pela autora (2023)

A incorporação de TiO_2 promoveu modificações no material em estudo, evidenciando o impacto desse semicondutor na elasticidade do filamento (Figura 33). Ao se comparar os diferentes processos de mistura, verificou-se que o filamento produzido por fusão (F-FF4) apresentou valores superiores de resistência à tração (em MPa) e deformação (%) em relação ao filamento obtido por mistura por solução (S-FF4). Isso indica que o método de fusão resultou em um filamento com propriedades mecânicas mais robustas e com maior capacidade de suportar cargas de tração em comparação ao método de mistura por solução. Esses resultados reforçam a importância de considerar o processo de produção na obtenção de filamentos com características específicas.

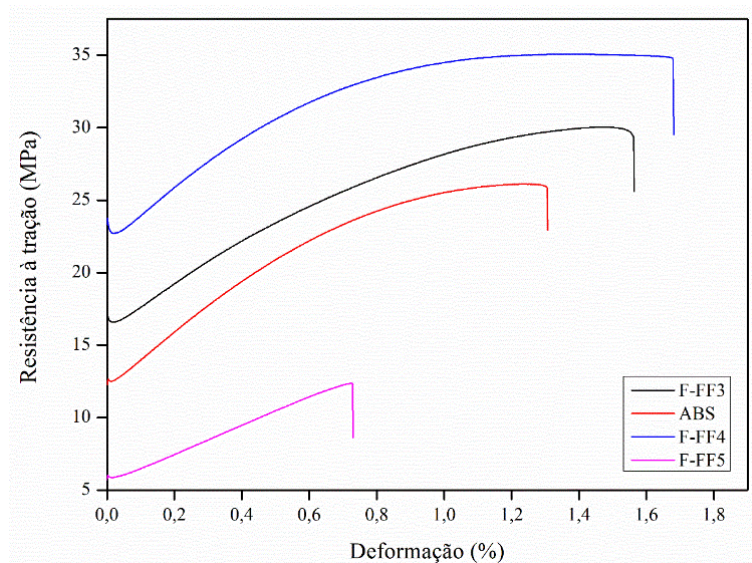
Figura 33 – Curvas de tensão-deformação dos filamentos produzidos: S-FF4 (5 % TiO₂, 95 % ABS, mistura por solução); F-FF4 (5 % TiO₂, 95 % ABS, mistura por fusão)



Fonte: elaborado pela autora (2023)

A amostra F-FF5 revelou uma redução na deformação, como evidenciado na Figura 34. Esse resultado era previsto, uma vez que o aumento na concentração de partículas com tamanhos e morfologias diferentes (mistura de nanopartículas de ZnO e micropartículas de TiO₂) levou a mudanças texturais no material macroscopicamente visíveis. No caso do filamento contendo a mistura desses semicondutores, a resistência à tração foi de 12 MPa, representando uma redução de 64 % em relação ao ABS puro. Por outro lado, o filamento contendo apenas o fotocatalisador TiO₂ apresentou a maior resistência à tração, atingindo 34 MPa. A adição de ZnO resultou em um aumento na resistência à tração e na deformação em comparação ao polímero não modificado. As observações feitas ressaltam o impacto da composição, concentração das partículas e a sinergia entre elas na resistência mecânica dos filamentos.

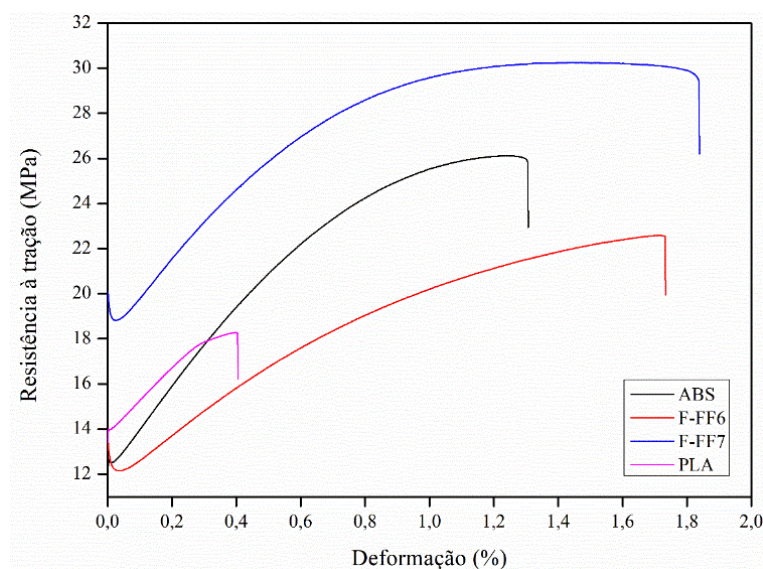
Figura 34 – Curvas de tensão-deformação dos filamentos produzidos: F-FF5 (2,5 % ZnO, 2,5 % TiO₂, 95 % ABS, mistura por fusão), F-FF3 (5 % ZnO, 95 % ABS, mistura por fusão) e F-FF4 (5 % TiO₂, 95 % ABS, mistura por fusão)



Fonte: elaborado pela autora (2023)

Ao se comparar os polímeros ABS e PLA, é evidente que o ABS possui uma maior rigidez, tornando-o mais elástico em relação ao PLA. Por outro lado, o PLA apresenta uma maior fragilidade, com tendência ao rompimento mesmo sob uma leve aplicação de força. A blenda de ABS/PLA demonstrou um maior percentual de deformação em comparação aos polímeros puros (Figura 35). Notavelmente, a adição de ZnO (F-FF6) reduziu a resistência, enquanto a adição de TiO₂ (F-FF6) aumentou a resistência. O aumento da taxa de alongamento (%) das blendas é atribuído à incorporação de micro e nanopartículas, que restringem o movimento das cadeias poliméricas, aumentando, assim, a capacidade do polímero em suportar a carga máxima de estresse, resultados semelhantes foram publicados por Chen, J *et al.* (2021).

Figura 35 – Curvas de tensão-deformação dos filamentos produzidos: F-FF6 (5 % ZnO, 10 % PLA, 85 % ABS, mistura por fusão), F-FF7 (5 % TiO₂, 10 % PLA, 85 % ABS, mistura por fusão), ABS e PLA

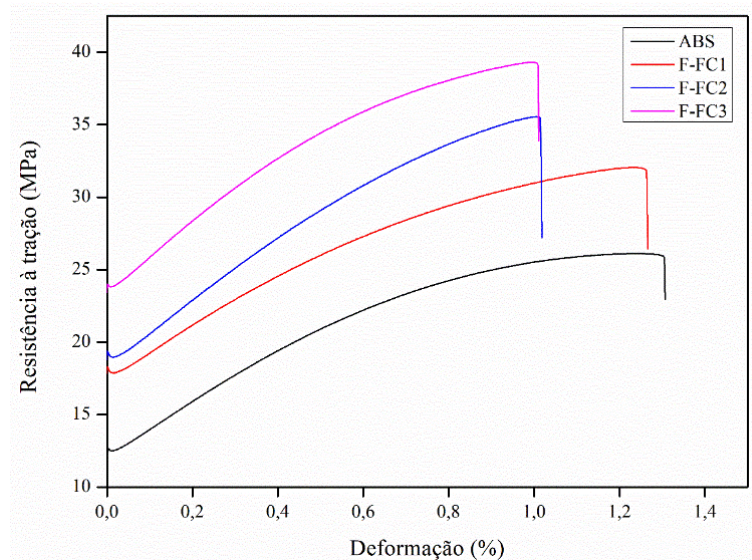


Fonte: elaborado pela autora (2023)

As amostras F-FC2 e F-FC3 exibiram os valores mais altos de resistência a tração (Figura 36). Os materiais como grafeno e NTC têm um efeito benéfico na resistência à tração, que pode ser atribuído à sua rigidez na presença de fases poliméricas imóveis ou parcialmente imobilizadas, sua alta relação de aspecto e área superficial e sua dispersão em nanoescala em uma matriz polimérica (DIVAKARAN *et al.*, 2020).

Porém, a partir de 1 % mássico de Gr-O no compósito, a deformação reduziu, resultando em um material mais rígido. Esses dados estão de acordo com a literatura. Em um estudo publicado sobre um compósito de PLA com grafite, a resistência à tração aumentou com a adição do material condutivo (GUO, R. *et al.*, 2019). Também foi relatado que a incorporação de grafeno na matriz polimérica do PLA diminui o alongamento do material, demonstrando que a incorporação do material condutivo no polímero pode resultar em maior fragilidade (LEI; QIU; SAKAI, 2012).

Figura 36 – Curvas de tensão-deformação dos filamentos produzidos: F-FC1 (0,5 % Gr-O, 99,5 % ABS, mistura por fusão); F-FC2 (1 % Gr-O, 99 % ABS, mistura por fusão); F-FC3 (2,5 % Gr-O, 97,5 % ABS, mistura por fusão)



Fonte: elaborado pela autora (2023)

De forma geral, esses filamentos apresentaram variações no diâmetro, o que resulta na diminuição da qualidade e resistência. Portanto, as variações no diâmetro dos filamentos têm um impacto na qualidade e resistência deles. A falta de uniformidade no diâmetro afeta negativamente as propriedades mecânicas, comprometendo a sua capacidade de suportar cargas e resistir a tensões. Dessa forma, é essencial garantir uma produção consistente e controlada, a fim de obter peças impressas de alta qualidade.

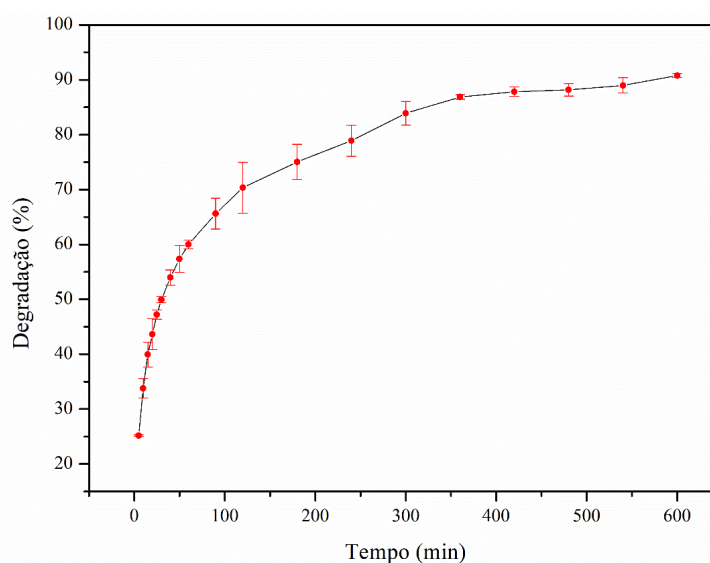
4.3 APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

4.3.1 Prova de conceito

Como prova de conceito, a degradação do corante azul de metileno (AM) foi inicialmente realizada utilizando uma lâmpada UV. A Figura 37 mostra o resultado da degradação do corante ao longo de 10 h sob ação da luz ultravioleta utilizando a geometria impressa com o filamento S-FF3. O percentual de remoção foi de aproximadamente 90 % e a análise foi realizada em triplicata. De acordo com estudo realizado por Martín de Vidales *et al.* (2019) que investigou a aplicação de geometrias impressas em 3D de PEBD com TiO₂ para a

fotodegradação do corante AM, uma degradação final máxima de 14 % foi obtida em 120 min. Por sua vez, Mai *et al.* (2021) alcançaram uma eficiência de degradação de 63 % utilizando múltiplas unidades fotocatalíticas conectadas em série. Nesse caso específico, eles desenvolveram um novo tipo de material de impressão 3D. Inicialmente, foram preparados compósitos de PLA e TiO₂, e, posteriormente, uma camada de TiO₂ carregada com prata foi revestida para aprimorar ainda mais o desempenho da fotodegradação.

Figura 37 – Degradação do corante AM pela peça impressa em 3D com o filamento S-FF3



Fonte: elaborado pela autora (2022)

Na literatura, existem poucos trabalhos publicados sobre fotocatalisadores flutuantes impressos em 3D para a degradação de AM. No entanto, há outros estudos que produziram fotocatalisadores utilizando outras técnicas. Por exemplo, Magalhães, Moura e Lago (2011) fabricaram um fotocatalisador flutuante baseado em um compósito de polietileno de baixa densidade (PEBD) contendo TiO₂. O processo de produção adotado foi simples, envolvendo a suspensão do fotocatalisador por meio da dissolução de PEBD em xileno, seguida de moagem para obter um compósito no formato de esferas. Os resultados mostraram que, na presença do fotocatalisador flutuante (TiO₂/PEBD), ocorreu a completa descoloração do corante após 240 min. Singh, Singh e Mahalingam (2014) também desenvolveram fotocatalisadores flutuantes e os aplicaram na remoção de AM. Nesse caso, eles imobilizaram partículas de TiO₂ dopadas com íons de prata em uma matriz de poliestireno e a eficiência máxima de remoção da cor foi de aproximadamente 94 % em 5 h.

4.3.2 Análise comparativa dos fotocatalisadores flutuantes

A impressão das peças requer cuidados minuciosos. Mesmo ao utilizar os parâmetros especificados na Tabela 3, a maior fragilidade dos compósitos ABS/ZnO e ABS/TiO₂ resultou em implicações na capacidade de extrusão para impressão 3D. Isso levou a uma maior resistência ao fluxo através do bocal da impressora e causou o entupimento dos bicos de impressão. Além disso, devido à fragilidade dos filamentos funcionais, foram observadas falhas ocasionais de impressão, como a quebra do filamento na engrenagem motriz da extrusora ou variações no diâmetro do filamento. Uma situação semelhante foi relatada recentemente na literatura, em um estudo que explorou a impressão 3D de treliças de PLA-TiO₂ em diferentes teores de carga (3 % - 34 %) para o tratamento de microcistina tóxica (KENNEDY *et al.*, 2023). Como resultado, não foi possível realizar a impressão dos protótipos fotocatalíticos utilizando os filamentos compostos pela blenda de ABS/PLA (F-FF6 e F-FF7) e o compósito contendo ambos os fotocatalisadores (F-FF5). Na Figura 38, é apresentado o processo de extrusão de um dos filamentos fotocatalíticos. A seguir, serão apresentados os testes de degradação realizados utilizando os demais filamentos.

Figura 38 – Extrusão de filamento fotocatalítico para uso em impressora FDM

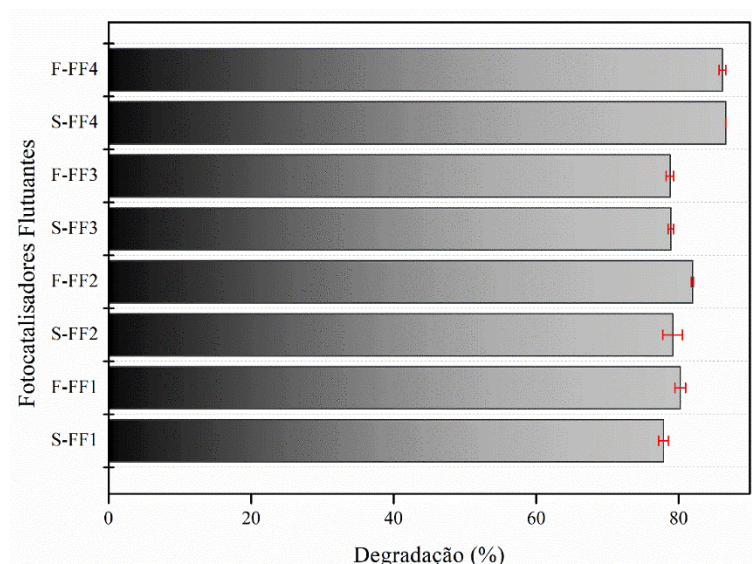


Fonte: elaborado pela autora (2022)

4.3.2.1 Ensaios empregando lâmpada UV

O equilíbrio de adsorção foi alcançado em 30 min na ausência de iluminação e a quantificação se concentrou exclusivamente na degradação fotocatalítica. Além disso, a fotólise também foi realizada, resultando em uma leve degradação do azul de metileno, aproximadamente 4 %, sob radiação UV. Para a fotodegradação do corante, o protótipo F-FF4 alcançou uma taxa de degradação de até 86 % (Figura 39). Nesse caso, as geometrias impressas contendo ZnO apresentaram uma faixa de degradação mais estreita, variando entre 75 % e 80 % quando comparadas.

Figura 39 – Fotodegradação do azul de metileno pelos protótipos fotocatalíticos impressos em 3D

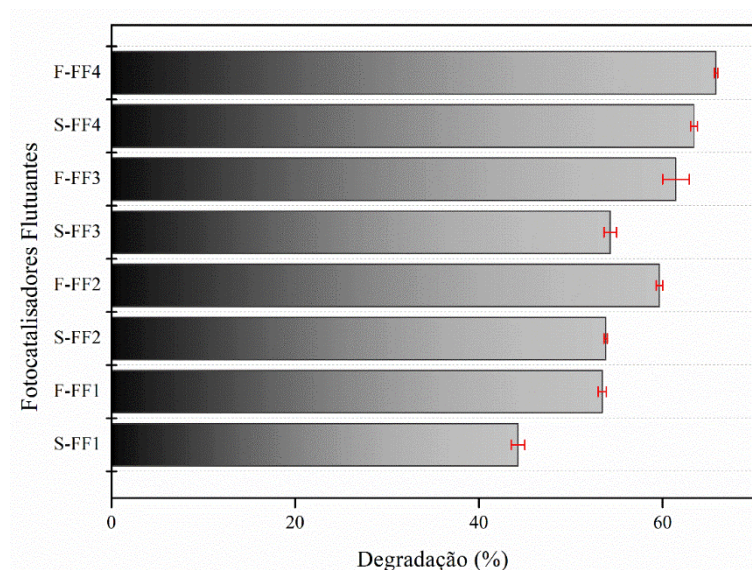


Fonte: elaborado pela autora (2023)

Para a fotodegradação da tetraciclina, os mesmos experimentos foram realizados. A fotólise resultou em uma leve degradação da tetraciclina, aproximadamente 2 %, sob radiação UV. Os protótipos confeccionados com ABS/ZnO apresentaram resultados semelhantes de degradação do antibiótico TC variando entre 45 % e 60 % (Figura 40). No entanto, o protótipo contendo o semicondutor TiO₂, produzido por fusão, obteve uma taxa de fotodegradação de 65 %, demonstrando a melhor resposta. Essa eficiência está em conformidade com a faixa apropriada de energia de banda do TiO₂ para a absorção de luz ultravioleta. Além disso, o TiO₂

exibe uma maior resistência à recombinação de cargas em comparação com o ZnO, o que significa que os pares de elétrons e lacunas gerados pela absorção de luz têm menor probabilidade de se recombinarem antes de participarem de reações de oxidação ou redução. Por outro lado, o ZnO pode ser menos estável quimicamente em certos ambientes, o que afeta sua eficiência e durabilidade a longo prazo (DAS *et al.*, 2020).

Figura 40 – Degradação da tetraciclina pelos protótipos fotocatalíticos impressos em 3D



Fonte: elaborado pela autora (2023)

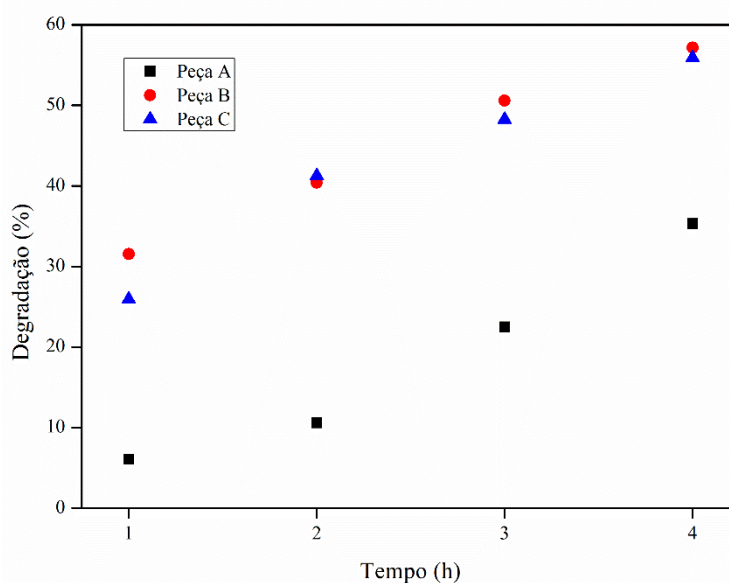
O melhor resultado em termos de taxa de degradação com o corante azul de metileno era esperado visto que possui uma estrutura química mais simples em comparação com a tetraciclina. Moléculas com estruturas mais complexas tendem a ser mais estáveis e difíceis de serem quebradas durante o processo de fotodegradação. Além disso, a reatividade das moléculas também desempenha um papel importante. O corante azul de metileno possui grupos funcionais mais suscetíveis a reações de oxidação ou redução, o que facilita sua degradação por processos fotocatalíticos. Outro fator relevante é a estabilidade química das moléculas. A tetraciclina é conhecida por ser um composto relativamente estável, enquanto o corante azul de metileno pode ser mais suscetível a reações químicas e degradação. No entanto, é importante observar que a facilidade de degradação depende de vários fatores, como as condições específicas do processo de fotodegradação, os fotocatalisadores utilizados, a intensidade da luz e a duração da exposição. Cada composto químico possui características únicas que influenciam

sua degradabilidade (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; OLUWOLE; OLATUNJI, 2022; ŠTRBAC *et al.*, 2018).

Na literatura, existem estudos que alcançaram uma degradação com maior percentual, porém a maioria desses resultados não foi obtida por meio da técnica de Modelagem por Deposição Fundida (FDM). Em um desses estudos, a impressão 3D foi utilizada para degradar o corante AM, mas nesse caso específico, o andaime tridimensional foi fabricado utilizando a tecnologia de Escrita Direta com Tinta (DIW). Foram produzidos materiais geopoliméricos contendo diferentes proporções de óxido de grafeno reduzido, carregados com óxido de zinco. A degradação fotocatalítica do AM foi avaliada, resultando em uma eficiência de 95,48 % após 60 min de reação fotocatalítica. Além disso, a amostra ainda demonstrou atividade fotocatalítica após cinco ciclos consecutivos de degradação do AM, mantendo a mesma concentração (LIU, Xuehui *et al.*, 2023). Em outra pesquisa, três estruturas 3D distintas foram impressas em poliamida por meio da técnica de Sinterização Seletiva a Laser (SLS) e posteriormente utilizadas para depositar nanopartículas de TiO_2 . O processo de deposição foi realizado imergindo as estruturas em uma suspensão de TiO_2 . A estrutura fotocatalítica de melhor desempenho apresentou uma taxa de degradação de 94,1 % para o corante azul de metileno após 180 min de irradiação UV com rotação de 360 graus (GRANDCOLAS; LIND, 2022).

Posteriormente, as peças que foram moldadas manualmente no formato de placas circulares foram testadas e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 41. A taxa de degradação máxima obtida foi de 57 %, revelando uma similaridade entre as diferentes nanopartículas de ZnO quando incorporadas ao polímero (Figura 40). A peça "A" apresentou um desempenho inferior em comparação com as outras peças, o que pode ser atribuído à falta de homogeneidade do compósito devido ao fato de que esse material não passou por todas as etapas (fusão na extrusora e posterior fusão na impressão 3D). Estes procedimentos podem estar influenciando os outros compósitos.

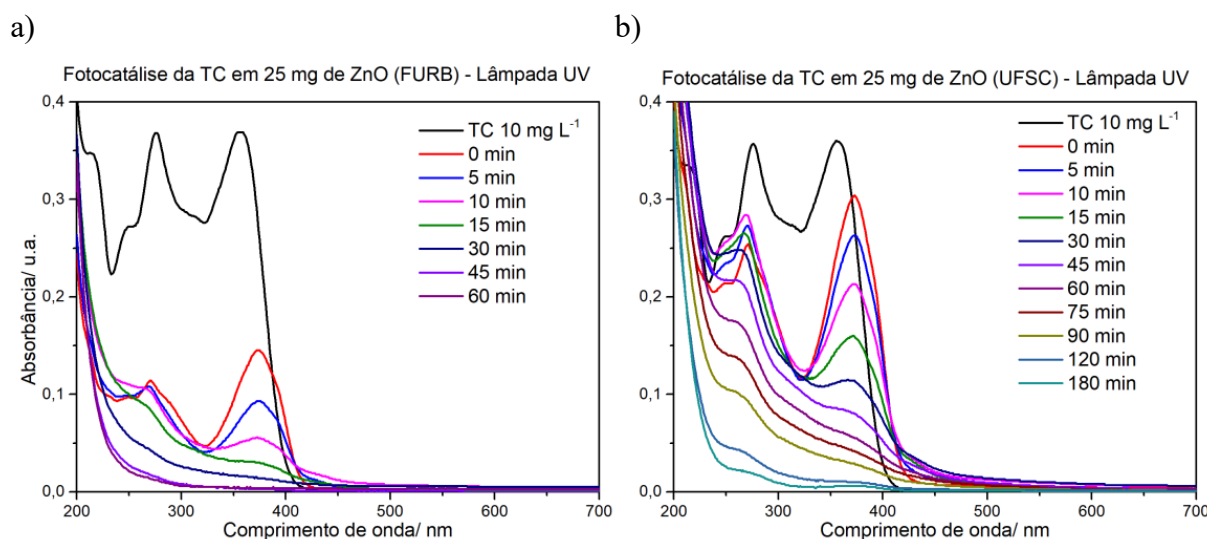
Figura 41 – Ensaio de degradação da tetraciclina usando protótipo com ZnO (moldada manualmente)



Fonte: elaborado pela autora (2023)

Prosseguindo com a comparação entre os fotocatalisadores, através da parceria com o Grupo de Nanoestruturas e Polímeros (GNEP) foi realizado outro teste comparativo. Desta vez, o material foi disperso em meio aquoso e uma modificação adicional foi realizada, utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio (Hg) de 250 W. Em primeiro lugar, a degradação do TC com o ZnO foi mais rápida e completa. Em apenas 60 min de reação, o antibiótico estava totalmente degradado (100 %) (Figura 42(a)). Com o ZnO utilizado nos filamentos funcionais, a degradação também foi completa para um tempo total de reação de 180 min (Figura 42(b)). É importante destacar que nesses experimentos, além do fotocatalisador estar livre, a quantidade utilizada foi maior do que a presente nos protótipos impressos. Nestes casos foram adicionados 10 mg de NPs de ZnO e a oxigenação do meio não foi realizada. Essas diferenças também podem estar relacionadas às diferentes morfologias e distribuição de tamanho de partículas das NPs do ZnO.

Figura 42 – Comparação de testes utilizando ZnO disperso no meio: a) ZnO sintetizado pelo Grupo de Nanoestruturas e Polímeros (GNEP) e, b) ZnO utilizado nos filamentos



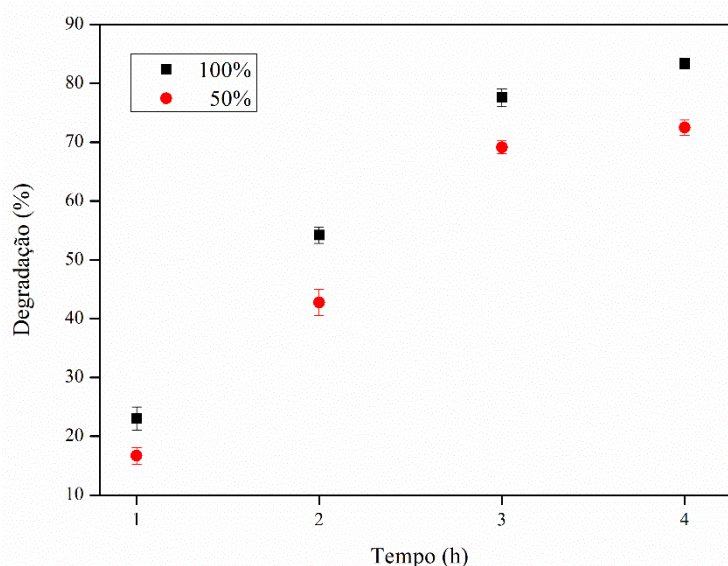
Fonte: elaborado pela autora (2023)

Finalmente, os testes de degradação foram realizados utilizando ZnO em pó disperso em solução. Foram consideradas duas condições: que todo o material fotocatalítico estaria presente na superfície da peça e que apenas 50 % da quantidade de fotocatalisador estaria distribuída nessa região, enquanto o restante estaria localizado no interior da peça. A eficiência do processo foi maior quando o ZnO foi utilizado na forma dispersa em comparação com sua utilização na forma suportada na matriz polimérica. No ensaio com apenas 50 % da massa de ZnO, houve um aumento de 12 % na degradação em comparação com as peças com ZnO suportado. Para o ensaio com 100 % da massa, esse aumento foi de 23 % (Figura 43), ambos comparados com o resultado da peça impressa com o filamento S-FF3. Essa melhoria pode ser atribuída ao fato de que as partículas do fotocatalisador estão mais acessíveis para a ativação pela radiação UV. Esse resultado evidencia que, nas peças impressas, uma quantidade de material acaba sendo inutilizada no seu interior.

No entanto, a dispersão do ZnO no meio aquoso dificulta a sua separação devido ao seu tamanho nanométrico e à sua falta de fluotabilidade. Isso, por sua vez, requer uma etapa adicional de separação, resultando em um aumento nos custos e na complexidade do processo. Além disso, uma quantidade considerável de ZnO é subutilizada quando não está exposta à radiação na superfície da água. A instabilidade do ZnO disperso no meio aquoso é maior em comparação com sua forma suportada em uma matriz polimérica. Isso ocorre porque, quando

o ZnO está disperso, as partículas podem interagir diretamente com o meio líquido, levando a reações indesejadas, aglomeração e sedimentação. Por outro lado, quando o ZnO é suportado em um material, como uma matriz sólida, as interações entre as partículas de ZnO e o suporte fornecem estabilidade estrutural, evitando a aglomeração e a sedimentação das partículas dispersas. Isso permite uma maior eficiência na aplicação do ZnO como fotocatalisador, uma vez que a estabilidade da dispersão é essencial para a efetivação do material na reação desejada (ABEBE; MURTHY; AMARE, 2020; FOLAWEWO; BALA, 2022).

Figura 43 – Teste de degradação utilizando ZnO em pó disperso na solução¹



Fonte: elaborado pela autora (2023)

¹massa utilizada considerando duas condições: que 100 % do fotocatalisador está na superfície da peça e que apenas 50 % está na superfície da peça

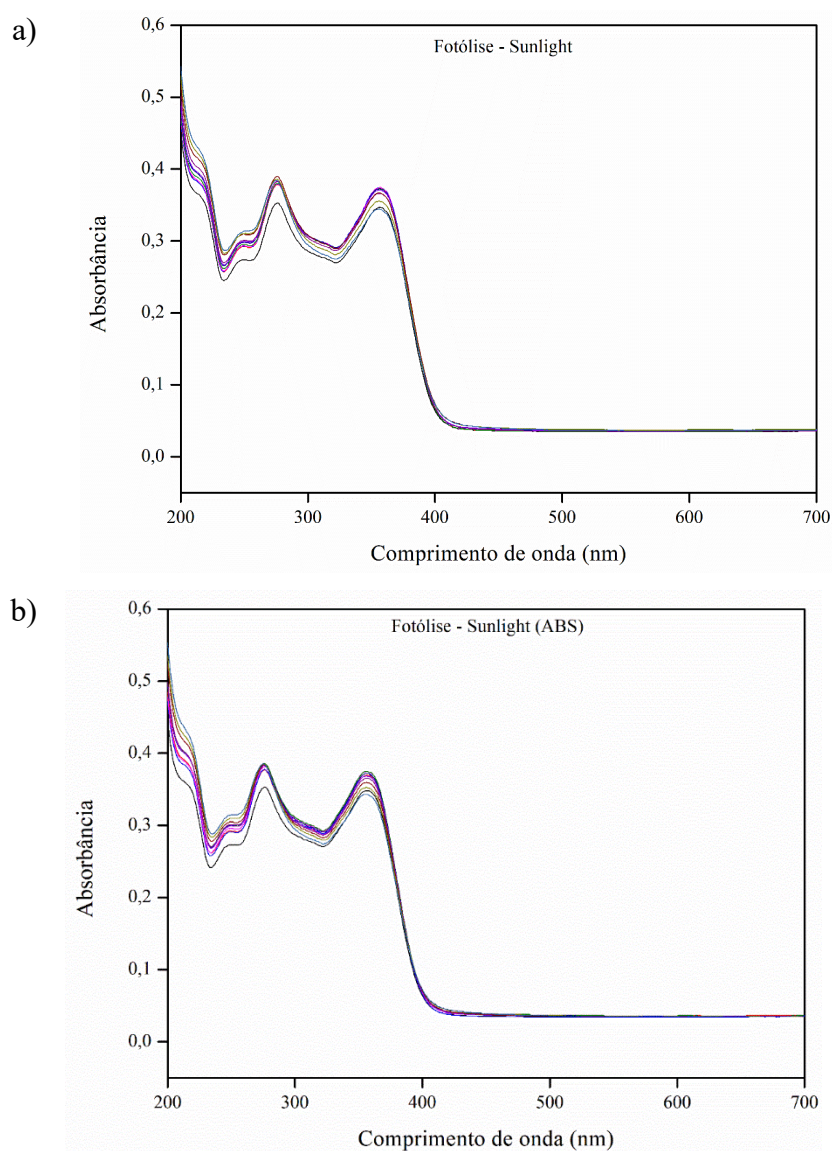
4.3.2.2 Ensaios empregando a lâmpada sunlight

Uma das propostas deste estudo foi investigar a atividade fotocatalítica das peças quando expostas à ativação por luz solar, com foco na aplicação *in situ* e na economia de energia, conforme descrito na Seção 3.6.1 de Materiais e Métodos.

Na Figura 44(a) é apresentado o primeiro resultado da fotólise. Em seguida, foi repetido o mesmo procedimento de fotólise, mas desta vez com a presença de uma peça feita de ABS puro a fim de verificar se o polímero poderia interferir (Figura 44(b)). Nesse caso, um tempo de equilíbrio de adsorção de 30 min foi considerado, uma vez que havia um material

sólido no meio reacional. Observou-se uma degradação baixa em ambos os casos e qualquer diferença observada pode ser atribuída a erros experimentais.

Figura 44 – a) Fotólise da tetraciclina usando a lampada *sunlight* (tempo de processo 4 h com agitação magnética); e, b) fotólise com a presença de uma peça impressa de ABS puro (sem fotocatalisador)

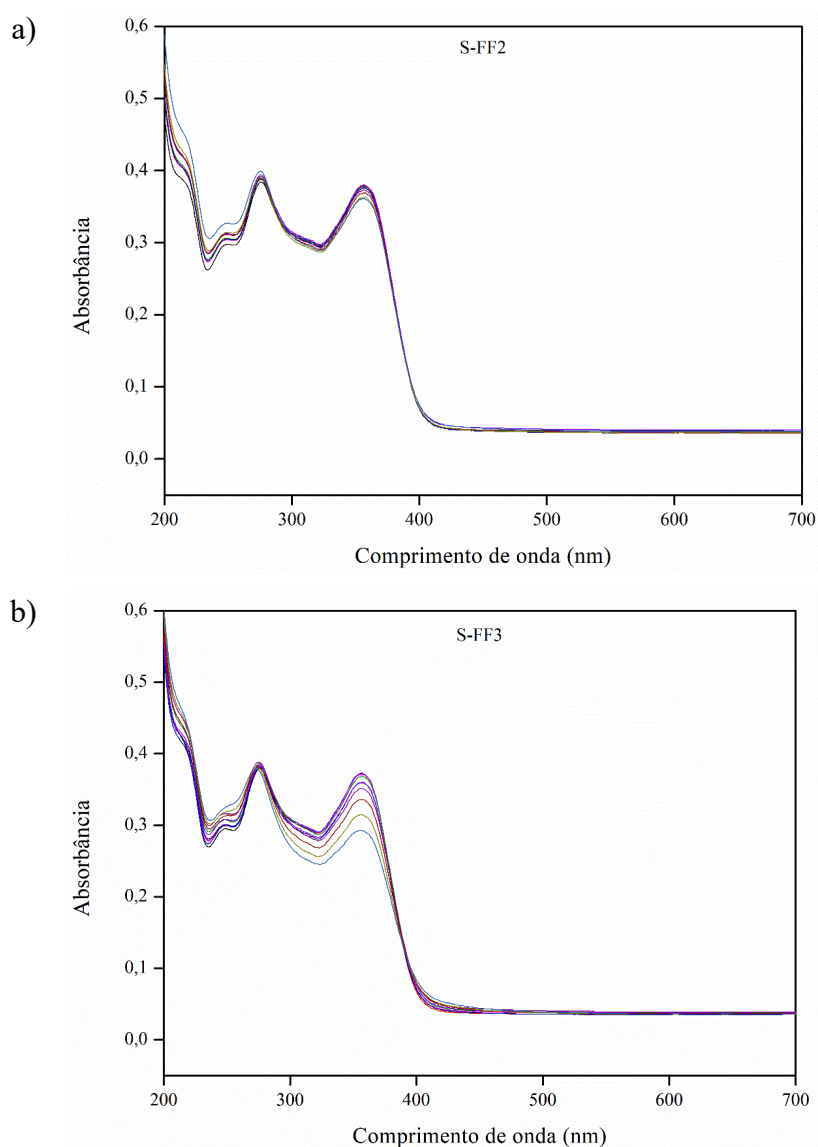


Fonte: elaborado pela autora (2023)

Posteriormente a essa etapa, realizou-se o procedimento com os fotocatalisadores flutuantes (S-FF2 e S-FF3). O protótipo com a maior concentração de ZnO (S-FF3) demonstrou uma maior degradação da TC, conforme ilustrado na Figura 45(b). No entanto, a degradação

observada com o S-FF2 foi equivalente ao resultado obtido na fotólise, indicando que a presença do fotocatalisador no meio não demonstrou atividade fotocatalítica (Figura 45(a)). Adicionalmente, embora o resultado com o S-FF3 tenha sido ligeiramente superior, ainda foi consideravelmente baixo, o que inviabiliza sua aplicação em larga escala *in loco* devido à baixa eficiência resultante.

Figura 45 – Degradação fotocatalítica de TC usando peça impressa com: a) compósito S-FF2; e, b) compósito S-FF3



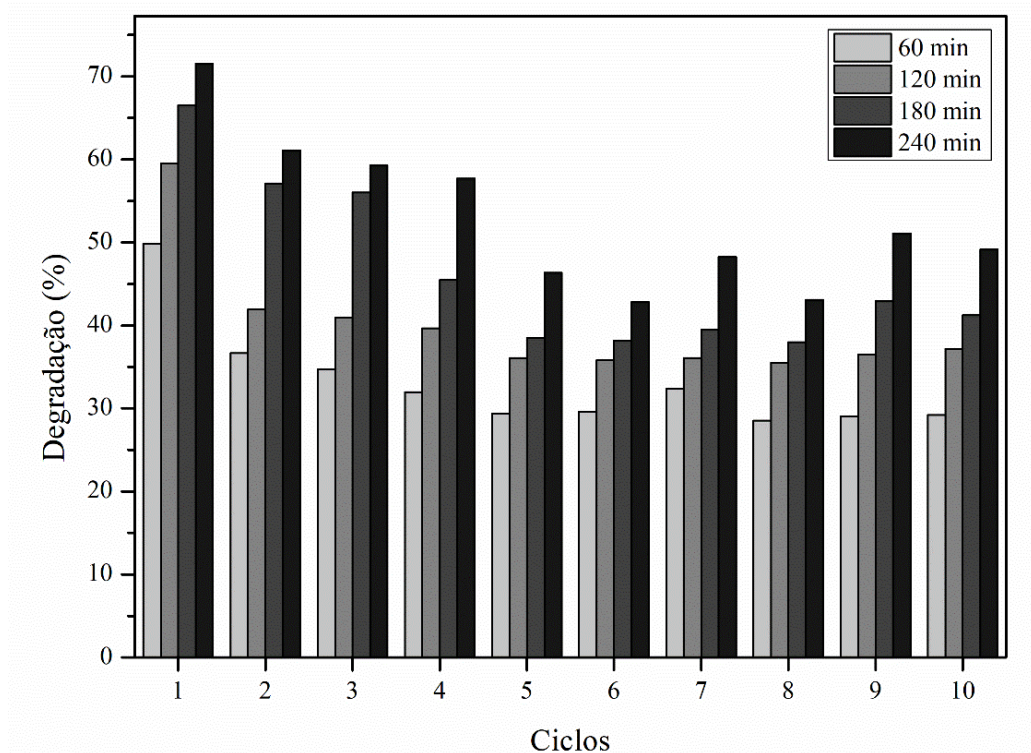
Fonte: elaborado pela autora (2023)

Com base nessas conclusões, pode-se inferir que o ZnO não representa a escolha ideal para a ativação por luz solar nessa aplicação específica. Portanto, é necessário realizar modificações e estudos adicionais a fim de obter resultados mais consistentes para uma aplicação prática. Uma abordagem promissora é a dopagem, um processo no qual impurezas controladas são introduzidas no semicondutor. Durante a dopagem, átomos do material semicondutor são substituídos por átomos de elementos diferentes. É possível adicionar átomos doadores, como fósforo (P) ou arsênio (As) que possuem elétrons extras em sua estrutura atômica, aumentando, assim, o número de portadores de carga negativa (elétrons) no semicondutor. Além disso, é possível introduzir átomos aceitadores, como boro (B) ou alumínio (Al) que possuem deficiência de elétrons, criando portadores de carga positiva no semicondutor. Em resumo, a dopagem cria níveis de energia adicionais no semicondutor, permitindo que elétrons se movam entre esses níveis quando estimulados pela luz solar (DEVI; KAVITHA, 2013; LIU, Xueqin *et al.*, 2017).

4.3.3 Teste de reciclo

Utilizando o mesmo filamento (S-FF3), peças para teste de reutilização dos protótipos flutuantes foram impressas. Os ensaios foram realizados em triplicata com o objetivo de verificar a estabilidade e a possibilidade de reutilização dos protótipos (Figura 46). Após 10 ciclos, as peças mantiveram, em média, 80 % de sua capacidade inicial de remoção sem a realização de nenhum procedimento de ativação entre os ciclos. Resultado semelhante foi encontrado na literatura ao reciclar estruturas de carbono-cerâmica impressas em 3D utilizadas na degradação do corante rodamina B. Nesse caso, o sistema fotocatalítico demonstrou boa estabilidade para reutilização, com a eficiência de degradação diminuindo para 82,35 % após 5 ciclos (MEI *et al.*, 2019).

Figura 46 – Teste de reciclo da peça fotocatalítica com ZnO (S-FF3) impressa em 3D



Fonte: elaborado pela autora (2022)

4.4 TESTES DE CONDUTIVIDADE

Os filamentos propostos na Tabela 2 foram fabricados com 0,5 %, 1 % e 5 % de Gr-O em massa e o primeiro desafio foi na extrusão desse material. O filamento F-FC3 apresentou aspecto poroso e quebradiço e sem condições de uso na impressora. Os demais renderam peças impressas com o material condutivo (Figura 47(a)).

A primeira análise efetuada foi o teste de condutividade do suposto eletrodo de trabalho no sistema de ferrocianeto de potássio e KCl empregando a voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletrônica. Nenhum resultado de corrente foi medido pelos materiais impressos com os filamentos F-FC1 e F-FC2, sendo obtido uma linha reta (muito isolante). Para tanto, a primeira estratégia foi realizar um tratamento térmico na estufa, primeiramente na temperatura de 170 °C por 3 h e depois a 190 °C durante 12 h. Após os testes uma análise dos materiais mostrou que eles mantiveram sua característica isolante. Uma segunda estratégia consistiu no tratamento térmico em mufla a 300 °C por 1 h e 3 h. Ao se realizar o tratamento térmico com óxido de grafite ocorre a redução do Gr-O, resultando na

formação de grafeno. O óxido de grafite é uma forma oxidada do grafeno que contém grupos funcionais como hidroxilas e epóxidos ligados às camadas de grafite. O tratamento térmico foi realizado em altas temperaturas (170 °C, 190 °C, 300 °C), respeitando a temperatura de degradação do polímero. Durante o tratamento térmico, os grupos funcionais presentes no óxido de grafite são removidos, resultando na redução dos átomos de oxigênio. Esse processo de redução transforma o óxido de grafite em grafeno. No entanto, a peça impressa manteve seu comportamento isolante. Isso pode estar relacionado, principalmente, com a baixa concentração de grafeno no polímero.

Numa segunda etapa, um tratamento superficial da peça impressa com NaBH_4 (tetraidretoaluminato de sódio) foi realizado. O NaBH_4 é um agente redutor forte e pode promover a redução de grupos funcionais e modificar a química de superfície, resultando em mudanças nas propriedades do material. Além disso, esse tratamento pode auxiliar na remoção de contaminantes superficiais indesejados. Porém, o tratamento realizado não resultou em um material condutivo.

A partir desses resultados, partiu-se para uma última etapa de teste. Um novo filamento foi produzido utilizando nanotubos de carbono, o qual possui alta condutividade elétrica devido à sua estrutura única e propriedades eletrônicas especiais. Em linhas gerais, são tubos cilíndricos compostos por uma única camada ou múltiplas camadas de grafeno que confere aos nanotubos de carbono algumas características que contribuem para sua alta condutividade elétrica, a saber: i) cada camada de grafeno presente nos nanotubos de carbono possui uma estrutura plana com uma ligação forte entre os átomos de carbono, formando uma rede hexagonal. Essa ligação permite que os elétrons se movam livremente pela estrutura, resultando em uma alta mobilidade eletrônica; e, ii) os nanotubos de carbono possuem uma dimensão reduzida em uma direção, resultando em um comportamento unidimensional. Essa estrutura unidimensional limita as interações dos elétrons com impurezas, defeitos ou outras dispersões, o que reduz a dispersão eletrônica e aumenta a condutividade elétrica.

Frente a isso, obtiveram-se resultados para ambas as placas de 1 cm testadas (Figura 47(b) e (c)), ambas com uma concentração em massa de NTC de 1 %. A peça impressa em ABS com NTCs não apresentou comportamento típico de um material isolante ou condutivo. Isso pode ser explicado pela complexa interação entre os nanotubos de carbono e a matriz polimérica. Os nanotubos de carbono possuem uma alta condutividade elétrica intrínseca devido à sua estrutura tubular com propriedades semicondutoras ou metálicas, dependendo de

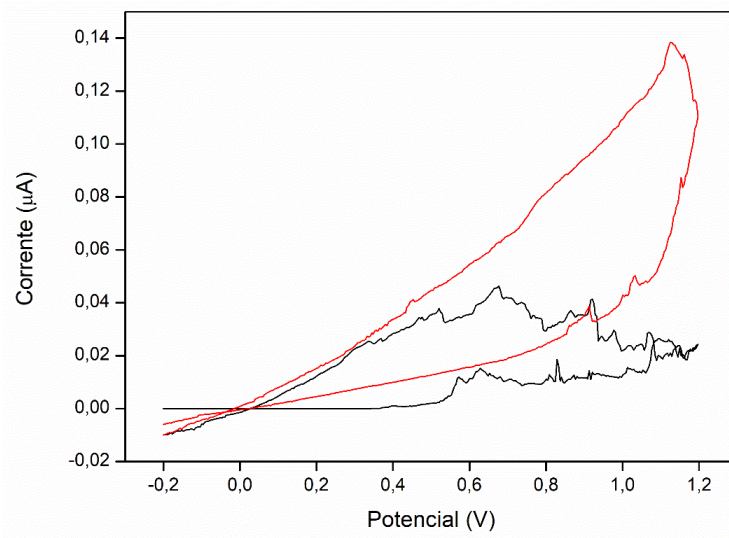
sua natureza. Quando incorporados em um polímero, espera-se que os nanotubos de carbono aumentem a condutividade elétrica do material resultante. No entanto, a dispersão e a interação dos nanotubos de carbono na matriz polimérica podem influenciar significativamente o comportamento elétrico do compósito. Caso ocorra uma má dispersão ou aglomeração dos nanotubos de carbono, as rotas de condução elétrica podem ser interrompidas, resultando em uma condutividade reduzida ou um perfil de corrente atípico. Outro fator a ser considerado é a carga dos NTCs. Como a quantidade foi pequena, efeitos de polarização e modificações na interface entre os nanotubos e o polímero podem ter ocorrido, afetando a condutividade elétrica geral do material. Portanto, é importante realizar uma análise mais aprofundada da morfologia, dispersão e interação dos nanotubos de carbono na matriz polimérica, além de investigar as proporções do compósito, a fim de compreender melhor o comportamento elétrico observado e otimizar a condutividade do material.

Figura 47 – a) Peça impressa com 1 % em massa de NTC; b) análise de condutividade pela placa 1; e, c) análise de condutividade pela placa 2

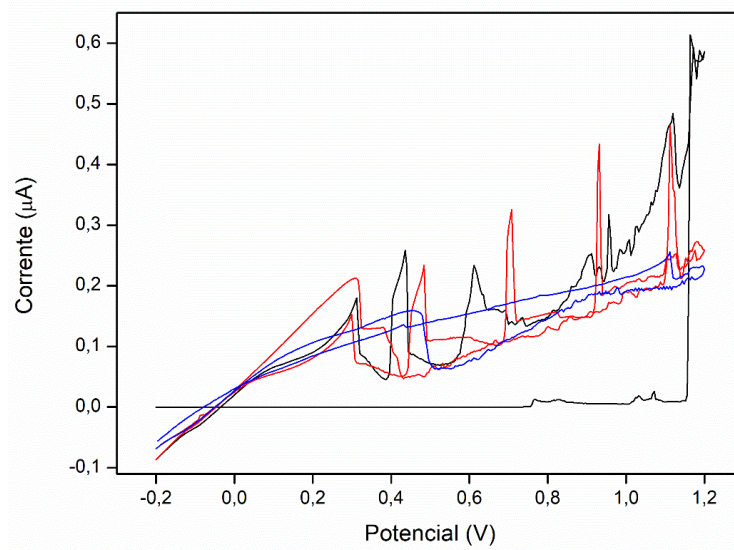
a)



b)



c)



Fonte: elaborado pela autora (2023)

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os métodos de tratamento de águas visando a remoção de contaminantes emergentes de preocupação (CECs), como antibióticos, têm se mostrado desafiadores e têm sido um dos principais focos de pesquisas recentes. Este estudo apresentou um novo método de remediação para águas superficiais, que consistiu na imobilização de ZnO e TiO₂ em polímeros termoplásticos que podem ser extrudados para a produção de filamentos e, posteriormente, utilizados na impressão de peças 3D. Esses protótipos impressos podem ser desenvolvidos em diversas estruturas geométricas personalizáveis, buscando-se obter uma alta área superficial. Além disso, a utilização desse método permite a recuperação fácil dos protótipos fotocatalíticos, possibilitando sua reutilização. Uma grande vantagem dessa técnica é a facilidade em testar muitas combinações de materiais e geometrias, visando um maior controle do processo e aumentando sua eficácia. Durante o desenvolvimento deste trabalho, alguns pontos merecem destaque:

✓ após analisar todas as caracterizações realizadas nos compósitos preparados pela mistura de micro e nanopartículas no polímero ABS e na blenda de ABS/PLA utilizando duas técnicas diferentes (fusão e solução), foi possível identificar alguns destaques desses materiais para sua utilização como filamento para FDM. As análises de DRX, FTIR e FEG confirmaram a produção dos compósitos e a dispersão das partículas na matriz polimérica. Observou-se que a estabilidade térmica do compósito ABS/ZnO foi ligeiramente maior em comparação ao ABS puro, indicando que a adição do fotocatalisador à matriz polimérica contribuiu para o aumento da estabilidade térmica do filamento. Quanto às análises mecânicas, os filamentos funcionais apresentaram maior deformação, porém suportaram uma tensão maior do que o polímero puro. Essa observação indica que os métodos de mistura resultaram em um filamento com propriedades mecânicas mais robustas e com maior capacidade de suportar cargas de tração;

✓ os fotocatalisadores produzidos a base de ZnO demonstraram uma degradação de 45 % - 60 % de solução de tetracilina, e com TiO₂ atingiu a máxima degradação de 65 %. Em comparação com o corante azul de metileno, a degradação empregando ZnO manteve-se na faixa de 75 % - 80 % após 4 h de exposição à luz UV. Especificamente, o protótipo impresso com a composição de ABS e TiO₂ apresentou a melhor resposta de degradação, atingindo 86 %;

✓ os testes de reutilização da peça produzida com o filamento S-FF3 mostraram que ela manteve, em média, 80 % de sua capacidade inicial de remoção após 10 ciclos, sem a necessidade de qualquer procedimento de ativação entre os ciclos. Esse resultado demonstra que os procedimentos de mistura utilizados reduziram a lixiviação e a fotocorrosão do ZnO, confirmando a possibilidade de reutilização das peças pela sua eficácia fotocatalítica repetida;

✓ a blenda de ABS/PLA não contribuiu para as propriedades do filamento funcional produzido com as nanopartículas, impossibilitando sua impressão. Além disso, a combinação de ZnO e TiO₂ também gerou um filamento com baixas propriedades mecânicas, impossibilitando sua aplicação em todas as etapas do processo de produção;

✓ o filamento de ABS/Gr-O não se mostrou eficiente para a impressão de eletrodos eletroquímicos, pelo menos na concentração analisada, e o aumento dessa concentração apresentou implicações nas propriedades do polímero. No entanto, um novo compósito de ABS/NTCs com propriedades singulares foi obtido, não apresentando propriedade isolante nem condutiva. Acredita-se que esse resultado possa ser mais promissor ao se adicionar uma quantidade maior de NTCs à matriz polimérica. Apesar disso, representa um primeiro passo em direção à produção de eletrodos de trabalho de baixo custo e rápida fabricação.

6 CONCLUSÃO

Em conclusão, este estudo evidenciou a complexidade dos métodos de tratamento de águas contaminadas com contaminantes emergentes, como antibióticos, e apresentou uma abordagem inovadora para enfrentar esse desafio. Uma nova metodologia de imobilização de ZnO e TiO₂ em polímeros termoplásticos, seguida pela produção de filamentos para impressão 3D, demonstrou ser uma estratégia promissora para criar protótipos fotocatalíticos personalizados e de alta área superficial. As características proeminentes desse método, como a flexibilidade de testar diversas combinações de materiais e geometrias, a facilidade de recuperação dos protótipos e a eficácia consistente ao longo dos ciclos de uso, ressaltam seu potencial para o tratamento de águas contaminadas. Além disso, o aprimoramento das propriedades térmicas e mecânicas dos filamentos funcionais agrega valor a essa abordagem. No entanto, foram identificadas algumas limitações, incluindo a incompatibilidade de certas misturas de materiais e suas implicações nas propriedades finais

Essa pesquisa representou um avanço na busca por métodos eficazes de mistura de materiais à base de polímeros para a produção de matéria-prima fotocatalítica. A estratégia de imobilização de ZnO e TiO₂ em polímeros termoplásticos para impressão 3D oferece uma nova perspectiva para o desenvolvimento de soluções de remediação personalizáveis e sustentáveis. Para pesquisas futuras, esse estudo abre portas para a contínua otimização dessa abordagem e para a exploração de aplicações práticas que possam contribuir para um ambiente mais saudável e sustentável.

REFERÊNCIAS

ABDALLA, Aya; PATEL, Bhavik Anil. 3D-printed electrochemical sensors: A new horizon for measurement of biomolecules. **Current Opinion in Electrochemistry**, [s. l.], v. 20, p. 78–81, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.COEELEC.2020.04.009>

ABEBE, Buzuayehu; MURTHY, H. C.Ananda; AMARE, Enyew. Enhancing the photocatalytic efficiency of ZnO: Defects, heterojunction, and optimization. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 14, n. March, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100336>

ABEYKOON, Chamil; SRI-AMPHORN, Pimpisit; FERNANDO, Anura. Optimization of fused deposition modeling parameters for improved PLA and ABS 3D printed structures. **International Journal of Lightweight Materials and Manufacture**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 284–297, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2020.03.003>

ACHEHBOUNE, M. *et al.* Microstructural, FTIR and Raman spectroscopic study of Rare earth doped ZnO nanostructures. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 53, p. 319–323, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.04.144>

ADALOUDIS, Max; ROCA, Jaime Bonnin. Sustainability tradeoffs in the adoption of 3D Concrete Printing in the construction industry. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 307, n. September 2020, p. 127201, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127201>. Acesso em: 20 maio 2021.

ADEKUNLE, Yakubu *et al.* Influence of nanocomposites in extrusion-based 3D printing : A review. **Hybrid Advances**, [s. l.], v. 3, n. July, p. 100069, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100069>

AGRAWAAL, Harshhit; THOMPSON, J.E. Additive manufacturing (3D printing) for analytical chemistry. **Talanta Open**, [s. l.], v. 3, p. 100036, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100036>

AITA, Ilias El *et al.* 3D-Printing with precise layer-wise dose adjustments for paediatric use via pressure-assisted microsyringe printing. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, [s. l.], v. 157, p. 59–65, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2020.09.012>

AITA, Ilias El; BREITKREUTZ, Jörg; QUODBACH, Julian. Investigation of semi-solid formulations for 3D printing of drugs after prolonged storage to mimic real-life applications. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 146, p. 105266, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2020.105266>

AKHTAR, Behrooz; GHAFURI, Hossein; RASHIDIZADEH, Afsaneh. Synergistic effect of iodine doped TiO₂ nanoparticle/g-C₃N₄ nanosheets with upgraded visible-light-sensitive performance toward highly efficient and selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols under blue LED irradiation. **Molecular Catalysis**, [s. l.], v. 506, p. 111527, 2021.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2021.111527>

ALDEEN, Thana Shuga; AHMED MOHAMED, Hamza Elsayed; MAAZA, Malik. ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 160, p. 110313, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2021.110313>

AMBROSI, Adriano; PUMERA, Martin. 3D-printing technologies for electrochemical applications. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 45, p. 2740–2755, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C5CS00714C>

AMBROSI, Adriano; PUMERA, Martin. Multimaterial 3D-Printed Water Electrolyzer with Earth-Abundant Electrodeposited Catalysts. **Sustainable Chem. Eng.**, [s. l.], v. 6, p. 16968–16975, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04327>

ANANTHA-PRABHU, C. *et al.* Synthesis and characterization of TiO₂. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 64, p. 1793–1797, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.06.074>

AROSTEGUI, A. *et al.* Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 91, n. 11, p. 2768–2774, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2006.03.019>

ARUNKUMAR, N *et al.* Study on PLA and PA thermoplastic polymers reinforced with carbon additives by 3D printing process. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 46, n. 17, p. 8871–8879, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.041>

ASKARI, E. *et al.* Micro-CT based finite element modelling and experimental characterization of the compressive mechanical properties of 3-D zirconia scaffolds for bone tissue engineering. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], p. 103516, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2019.103516>. Acesso em: 11 nov. 2019.

AWAD, Atheer *et al.* 3D printing: Principles and pharmaceutical applications of selective laser sintering. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 586, p. 119594, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119594>

BALOGUN, Hammed Abiodun *et al.* 3D printing and surface imprinting technologies for water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 31, p. 100786, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2019.100786>. Acesso em: 11 nov. 2019.

BATTEGAZZORE, Daniele; NOORI, Amir; FRACHE, Alberto. Natural wastes as particle filler for poly(lactic acid)-based composites. **Journal of Composite Materials**, [s. l.], v. 53, n. 6, p. 783–797, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0021998318791316>

BEHERA, Basanta Kumar; THIRUMURUGAN, M. A study on visco-elastic, thermal and

mechanical characteristics of injection molded ABS/graphite composite. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.10.350>

BENDAOUED, Ahlem *et al.* Nano-TiO₂ effect on thermal, rheological and structural properties of thermoplastic polypropylene nanocomposites. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 17, p. 2313–2325, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.114>

BERNASCONI, Roberto *et al.* Magnetically navigable 3D printed multifunctional microdevices for environmental applications. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 28, p. 127–135, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.04.022>

BERTOLINI, Mayara C *et al.* Hybrid Composites Based on Thermoplastic Polyurethane With a Mixture of Carbon Nanotubes and Carbon Black Modified With Polypyrrole for Electromagnetic Shielding. **Front. Mater**, [s. l.], v. 7, n. 174, p. 9, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00174>

BERTOLINO, M. *et al.* Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimisation through rheology. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 40, n. October 2020, p. 101944, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101944>

BHAGIA, Samarthya *et al.* Critical review of FDM 3D printing of PLA biocomposites filled with biomass resources, characterization, biodegradability, upcycling and opportunities for biorefineries. **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 24, p. 101078, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2021.101078>

BILAL, Muhammad; IQBAL, Hafiz M.N.; BARCELÓ, Damiá. Persistence of pesticides-based contaminants in the environment and their effective degradation using laccase-assisted biocatalytic systems. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 695, p. 133896, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.133896>. Acesso em: 5 nov. 2019.

BILLAH, Kazi Md Masum *et al.* Thermomechanical characterization of short carbon fiber and short glass fiber-reinforced ABS used in large format additive manufacturing. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 35, n. October 2019, p. 101299, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101299>

BÖCKIN, Daniel; TILLMAN, Anne Marie. Environmental assessment of additive manufacturing in the automotive industry. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 226, p. 977–987, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.086>

BOPARAI, Kamaljit; SINGH, Rupinder; SINGH, Harwinder. Comparison of tribological behaviour for Nylon6-Al-Al₂O₃ and ABS parts fabricated by fused deposition modelling. **Virtual and Physical Prototyping**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 59–66, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/17452759.2015.1037402>

BOS, Freek *et al.* Virtual and Physical Prototyping Additive manufacturing of concrete in construction: potentials and challenges of 3D concrete printing. **Virtual and Physical Prototyping**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 209–225, 2016. Disponível em:

<https://doi.org/10.1080/17452759.2016.1209867>

BOZKURT, Yahya; KARAYEL, Elif. 3D printing technology; methods, biomedical applications, future opportunities and trends. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 14, p. 1430–1450, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.07.050>

BROWNE, Michelle P; NOVOTNY, Filip; PUMERA, Martin. 3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation. **Appl. Mater. Interfaces**, [s. l.], v. 10, p. 40294–40301, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14701>

BRYLL, Katarzyna *et al.* Polymer Composite Manufacturing by FDM 3D Printing Technology. **MATEC Web of Conferences**, [s. l.], v. 237, p. 0–6, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201823702006>

CAMARGO, José C *et al.* Mechanical and electrical behavior of ABS polymer reinforced with graphene manufactured by the FDM process. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [s. l.], n. 119, p. 1019–1033, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00170-021-08288-5>

CAO, Jianyun *et al.* Hollow graphene spheres self-assembled from graphene oxide sheets by a one-step hydrothermal process. **Carbon**, [s. l.], v. 56, p. 389–391, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.075>

CAO, Jinyan *et al.* Degradation of tetracycline by peroxymonosulfate activated with zero-valent iron : Performance , intermediates , toxicity and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 364, n. October 2018, p. 45–56, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.113>

CARDOSO, Rafael M. *et al.* 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 292, p. 308–313, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.126>

CARDOSO, Rafael M. *et al.* 3D-Printed graphene/polylactic acid electrode for bioanalysis: Biosensing of glucose and simultaneous determination of uric acid and nitrite in biological fluids. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 307, p. 127621, 2020a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127621>

CARDOSO, Rafael M. *et al.* 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1033, p. 49–57, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.021>

CARDOSO, Rafael M. *et al.* Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: A critical review. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1118, p. 73–91, 2020b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.028>

CARRASCO-CORREA, Enrique Javier *et al.* The emerging role of 3D printing in the fabrication of detection systems. **Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 136, p. 116177, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116177>

- CARVALHO, M R *et al.* Colorectal tumor-on-a-chip system: A 3D tool for precision onco-nanomedicine. **Science Advances**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 12, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw1317>
- CARVALHO, Mayane S. *et al.* Additively manufactured electrodes for the electrochemical detection of hydroxychloroquine. **Talanta**, [s. l.], v. 250, p. 123727, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2022.123727>. Acesso em: 8 ago. 2022.
- CASTRO, Silvia V.F. *et al.* Simultaneous determination of lead and antimony in gunshot residue using a 3D-printed platform working as sampler and sensor. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1130, p. 126–136, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.033>
- CERETTI, Daniel V A *et al.* Exploiting mono-and hybrid nanocomposite materials for fused filament fabrication with acrylonitrile butadiene styrene as polymer matrix. **J Appl Polym Sci.**, [s. l.], n. e52922, p. 21, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.52922>
- CHAKRABORTY, Samit; BISWAS, Manik Chandra. 3D printing technology of polymer-fiber composites in textile and fashion industry: A potential roadmap of concept to consumer. **Composite Structures**, [s. l.], v. 248, p. 112562, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112562>
- CHANG, Yu Cheng; LIN, Yu Wen; LU, Ming Yen. Construction of MoS₂/ZnO heterostructures as highly efficient photocatalysts for enhanced visible-light decomposition of methylene blue and hydrogen evolution. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 266, p. 124560, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.124560>
- CHEN, Huan *et al.* Effect of rheological properties of potato, rice and corn starches on their hot-extrusion 3D printing behaviors. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 244, p. 150–158, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.09.011>
- CHEN, Jiasheng *et al.* Enhancing the tensile properties of SiC composites by a two-dimensional CNT film. **Ceramics International**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 4111–4117, 2021.
- CHEN, Yigang *et al.* Usefulness of three-dimensional printing of superior mesenteric vessels in right hemicolon cancer surgery. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 11660, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68578-y>
- CHENG, Tay Siew *et al.* 3D-printed metal electrodes for electrochemical detection of phenols. **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 9, p. 212–219, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.07.005>
- CHIENG, Buong Woei *et al.* Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets. **Polymers**, [s. l.], v. 6, p. 93–104, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym6010093>
- CLAUDIC, Yannis *et al.* Current use of 3D printing in plastic surgery. **Annals of 3D Printed Medicine**, [s. l.], v. 11, p. 100119, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.stlm.2023.100119>

COCOVI-SOLBERG, David J.; WORSFOLD, Paul J.; MIRÓ, Manuel. Opportunities for 3D printed millifluidic platforms incorporating on-line sample handling and separation. **Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 108, p. 13–22, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.007>

DALPONTE, Ithiara *et al.* Formulation and optimization of a novel TiO₂/calcium alginate floating photocatalyst. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 137, p. 992–1001, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.07.020>. Acesso em: 30 set. 2019.

DAMINABO, S. C. *et al.* Fused deposition modeling-based additive manufacturing (3D printing): techniques for polymer material systems. **Materials Today Chemistry**, [s. l.], v. 16, p. 100248, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100248>

DAS, Abinash *et al.* Hierarchical ZnO-TiO₂ nanoheterojunction: A strategy driven approach to boost the photocatalytic performance through the synergy of improved surface area and interfacial charge transport. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 534, n. June, p. 147321, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147321>

DEB, Disha; JAFFERSON, J.M. Natural fibers reinforced FDM 3D printing filaments. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 1308–1318, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.397>

DELGADO, Nasly *et al.* Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 236, p. 301–308, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.01.116>. Acesso em: 5 nov. 2019.

DEVI, L. Gomathi; KAVITHA, R. A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 140–141, p. 559–587, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.035>

DHINESH, S.K. *et al.* Study on flexural and tensile behavior of PLA, ABS and PLA-ABS materials. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 45, n. 2, p. 1175–1180, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.546>

DICK, Arianna; BHANDARI, Bhesh; PRAKASH, Sangeeta. 3D printing of meat. **Meat Science**, [s. l.], v. 153, p. 35–44, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MEATSCI.2019.03.005>

DIVAKARAN, Nidhin *et al.* Fabrication of surface modified graphene oxide/unsaturated polyester nanocomposites via in-situ polymerization: Comprehensive property enhancement. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 502, p. 144164, 2020.

DONG, Wenyong *et al.* PLLA/ABS blends compatibilized by reactive comb polymers: Double T_g depression and significantly improved toughness. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 10, p. 2542–2550, 2015. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00740>

DONG, Yue. **A Fully 3D-printed Integrated Electro-chemical Sensor System**. 106 f. 2017. - Simon Fraser University, [s. l.], 2017.

DOS SANTOS, Pãmyla L. *et al.* Enhanced performance of 3D printed graphene electrodes after electrochemical pre-treatment: Role of exposed graphene sheets. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 281, p. 837–848, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.013>

DOSHI, Manav *et al.* Printing parameters and materials affecting mechanical properties of FDM-3D printed Parts: Perspective and prospects. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 50, n. 2, p. 2269–2275, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.10.003>

DUARTE, Lucas C. *et al.* 3D printing of compact electrochemical cell for sequential analysis of steroid hormones. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 364, p. 131850, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2022.131850>

DUMPA, Nagireddy *et al.* 3D printing in personalized drug delivery: An overview of hot-melt extrusion-based fused deposition modeling. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 600, p. 120501, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120501>

EBERT, Lars Chr; THALI, Michael J.; ROSS, Steffen. Getting in touch-3D printing in Forensic Imaging. **Forensic Science International**, [s. l.], v. 211, n. 1–3, p. e1–e6, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.04.022>

ELBADAWI, M. *et al.* Pressure-assisted microsyringe 3D printing of oral films based on pullulan and hydroxypropyl methylcellulose. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 595, p. 120197, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120197>

ELBADAWI, Moe *et al.* Additive Manufacturable Materials for Electrochemical Biosensor Electrodes. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 31, p. 2006407, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.202006407>

ELKASABGY, Nermeen A.; MAHMOUD, Azza A.; MAGED, Amr. 3D printing: An appealing route for customized drug delivery systems. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 588, p. 119732, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119732>

ETEMADI, Habib; QAZVINI, Hamidreza; ALISHAH, Naser Hosseinneshad. Preparation of high performance polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blend ultrafiltration membrane for water treatment. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 218, p. 146–154, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26945>

FAGUNDES, Ana Paula *et al.* Additive manufacturing of functional devices for environmental applications: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 108049, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.108049>

- FAN, Yujiang *et al.* Thermal degradation behaviour of poly(lactic acid) stereocomplex. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 86, n. 2, p. 197–208, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2004.03.001>
- FEKETE, Imre; RONKAY, Ferenc; LENDVAI, László. Highly toughened blends of poly(lactic acid) (PLA) and natural rubber (NR) for FDM-based 3D printing applications: The effect of composition and infill pattern. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 99, p. 107205, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107205>. Acesso em: 23 maio 2021.
- FINA, Fabrizio *et al.* Selective laser sintering (SLS) 3D printing of medicines. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 529, n. 1–2, p. 285–293, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.06.082>
- FOLAWEWO, Abayomi D.; BALA, Muhammad D. Nanocomposite Zinc Oxide-Based Photocatalysts: Recent Developments in Their Use for the Treatment of Dye-Polluted Wastewater. **Water (Switzerland)**, [s. l.], v. 14, n. 23, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w14233899>
- FOO, Chuan Yi *et al.* Three-Dimensional Printed Electrode and Its Novel Applications in Electronic Devices. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 8, p. 7399, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25861-3>
- FOSTER, Christopher W *et al.* 3D Printed Graphene Based Energy Storage Devices. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, p. 42233, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep42233>
- FOSTER, Christopher W. *et al.* Additively manufactured graphitic electrochemical sensing platforms. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 381, p. 122343, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122343>
- FOTHERINGHAM, Scott. 3D printing in architecture. **International Journal of Innovative Science**, [s. l.], v. 3, n. 7, p. 2348 – 7968, 2016.
- FU, Yanzhou *et al.* In situ monitoring for fused filament fabrication process: A review. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 38, p. 101749, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101749>
- GAUTAM, Chetna *et al.* Development of 2D based ZnO–MoS₂ nanocomposite for photodetector with light-induced current study. **Optical Materials**, [s. l.], v. 123, p. 111860, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2021.111860>
- GENG, Peng *et al.* Effects of extrusion speed and printing speed on the 3D printing stability of extruded PEEK filament. **Journal of Manufacturing Processes**, [s. l.], v. 37, n. April 2018, p. 266–273, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.11.023>
- GEORGE, Elssa *et al.* Development, characterization, and tribological behavior of polymeric carbon nitride/acrylonitrile butadiene styrene nanocomposites. **Polymer Composites**, [s. l.], n. 43, p. 848–861, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pc.26415>

GEORGE, Elssa *et al.* Polydopamine Modified Polymeric Carbon Nitride Nanosheet Based Abs Nanocomposites for Better Thermal, Frictional and Mechanical Performance. **SSRN Electronic Journal**, [s. l.], v. 35, p. 100987, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.2139/ssrn.4330041>

GHOSAL, Pranjal *et al.* 3D Printed Materials in Water Treatment Applications. **Advanced Sustainable Systems**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 1–22, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adsu.202100282>

GIANNOPOULOS, Andreas A *et al.* Applications of 3D printing in cardiovascular diseases. **Nature Reviews Cardiology**, [s. l.], v. 13, n. 12, p. 701–718, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nrcardio.2016.170>

GIBSON, Ian *et al.* **Additive Manufacturing Technologies**. 3. ed. Switzerland: Springer, Cham, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7>

GOH, G. D. *et al.* Process–Structure–Properties in Polymer Additive Manufacturing via Material Extrusion: A Review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, [s. l.], v. 45, n. 2, p. 113–133, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1549977>

GOKHARE, Vinod G; RAUT, D N; SHINDE, D K. A Review paper on 3D-Printing Aspects and Various Processes Used in the 3D-Printing. **International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)**, [s. l.], v. 6, n. 06, p. 953–958, 2017.

GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ, Carmen M.; SARABIA-VALLEJOS, Mauricio A.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, Juan. Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: Materials, methodologies, and biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 94, p. 57–116, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.03.001>

GOSWAMI, Subhasish *et al.* Deep learning based approach for prediction of glass transition temperature in polymers. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 46, p. 5838–5843, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.02.730>

GRAJEWSKI, M. *et al.* Leveraging 3D printing to enhance mass spectrometry: A review. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1166, p. 338332, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338332>

GRANDCOLAS, Mathieu; LIND, Anna. 3D-printed polyamide structures coated with TiO₂ nanoparticles, towards a 360-degree rotating photocatalytic reactor. **Materials Letters**, [s. l.], v. 307, n. September 2021, p. 131044, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131044>

GROSS, Bethany *et al.* Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences. **Anal. Chem.**, [s. l.], v. 86, p. 3240–3253, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac403397r>

GROSS, Bethany; LOCKWOOD, Sarah Y; SPENCE, Dana M. Recent Advances in Analytical Chemistry by 3D Printing. **Anal. Chem.** 2017, [s. l.], v. 89, p. 57–70, 2016.

Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04344>

GUO, Rui *et al.* Electrical and Thermal Conductivity of Polylactic Acid (PLA)-Based Biocomposites by Incorporation of Nano-Graphite Fabricated with Fused Deposition Modeling. **Polymers**, [s. l.], n. 11, p. 549, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym11030549>

GUO, Yongqiang *et al.* Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 193, n. December 2019, p. 108134, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108134>

GUSATTI, Marivone *et al.* Growth of Variable Aspect Ratio ZnO Nanorods by Solochemical Processing. **Journal of Materials Science and Technology**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 10–15, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.08.001>

HAMZAH, Hairul Hisham *et al.* 3D printable conductive materials for the fabrication of electrochemical sensors: A mini review. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 96, p. 27–31, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2018.09.006>

HAMZAH, Hairul Hisham Bin *et al.* The effects of printing orientation on the electrochemical behaviour of 3D printed acrylonitrile butadiene styrene (ABS)/carbon black electrodes. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1–8, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27188-5>

HEIDARI-RARANI, M.; RAFIEE-AFARANI, M.; ZAHEDI, A. M. Mechanical characterization of FDM 3D printing of continuous carbon fiber reinforced PLA composites. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 175, p. 107147, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107147>

HELÚ, Mariela Alicia Brites; LIU, Liang. Fused deposition modeling (FDM) based 3D printing of microelectrodes and multi-electrode probes. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 365, p. 137279, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137279>

HERNÁNDEZ-AFONSO, Lorena *et al.* Ceramic-Based 3D Printed Supports for Photocatalytic Treatment of Wastewater. **Journal of Chemistry**, [s. l.], p. 9, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2017/7602985>

HONEYCHURCH, Kevin C.; RYMANSOIB, Zuhayr; IRAVANI, Pejman. Anodic stripping voltammetric determination of zinc at a 3-D printed carbon nanofiber–graphite–polystyrene electrode using a carbon pseudo-reference electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 267, p. 476–482, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.054>

HU, Yiwei *et al.* Carbon fibre damage during 3D printing of polymer matrix laminates using the FDM process. **Materials & Design**, [s. l.], v. 205, p. 109679, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109679>

HUANG, Shuo *et al.* An overview of dynamic covalent bonds in polymer material and their applications. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 141, n. October, p. 110094, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110094>

HUNT, Emily J. *et al.* Polymer recycling codes for distributed manufacturing with 3-D printers. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 97, p. 24–30, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.02.004>

IFFELBERGER, Christian *et al.* 3D Printing Temperature Tailors Electrical and Electrochemical Properties through Changing Inner Distribution of Graphite/Polymer. **Small**, [s. l.], n. 2101233, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sml.202101233>

IFFELBERGER, Christian; NG, Siowwoon; PUMERA, Martin. Catalyst coating of 3D printed structures via electrochemical deposition: Case of the transition metal chalcogenide MoS_x for hydrogen evolution reaction. **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 20, p. 100654, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100654>

ISAKOV, D. V. *et al.* 3D printed anisotropic dielectric composite with meta-material features. **Materials and Design**, [s. l.], v. 93, p. 423–430, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.176>

JAFFERSON, JM.; PATTANASHETTI, Shivam. Use of 3D printing in production of personal protective equipment (PPE) - a review. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 1247–1260, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.072>

JANG, Seok Byum *et al.* Enhanced in-situ oxygen evolution and hydrogen peroxide production by a floatable ZnO-incorporated polyurethane photocatalyst for sulfamethoxazole degradation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 467, n. February, p. 143470, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143470>

JANI, Gargi *et al.* Three-dimensional(3D) printing in forensic science—An emerging technology in India. **Annals of 3D Printed Medicine**, [s. l.], v. 1, p. 100006, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.stlm.2021.100006>

JARDINI, André Luiz *et al.* Cranial reconstruction: 3D biomodel and custom-built implant created using additive manufacturing. **Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery**, [s. l.], v. 42, n. 8, p. 1877–1884, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcms.2014.07.006>

JING, Xiang Rong *et al.* Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 248, p. 168–174, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.006>

JOÃO, Afonso F. *et al.* 3D-printing in forensic electrochemistry: Atropine determination in beverages using an additively manufactured graphene-poly(lactic acid) electrode. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 167, p. 106324, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106324>. Acesso em: 17 maio 2021.

JOÃO, Afonso F. *et al.* 3D printing pen using conductive filaments to fabricate affordable electrochemical sensors for trace metal monitoring. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 876, p. 114701, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114701>

JOSHI, Pratik *et al.* Recent advances of boron-doped diamond electrochemical sensors toward

environmental applications. **Current Opinion in Electrochemistry**, [s. l.], v. 32, p. 100920, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.COEELEC.2021.100920>

KALINKE, Cristiane *et al.* Influence of filament aging and conductive additive in 3D printed sensors. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1191, p. 339228, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2021.339228>

KALSOOM, Umme; NESTERENKO, Pavel N.; PAULL, Brett. Recent developments in 3D printable composite materials. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 65, p. 60355–60371, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra11334f>

KANAKARAJU, Devagi; GLASS, Beverley D.; OELGEMÖLLER, Michael. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 219, p. 189–207, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>

KARAKURT, Ilbey *et al.* Stereolithography (SLA) 3D printing of ascorbic acid loaded hydrogels: A controlled release study. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 584, p. 119428, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119428>

KARAKURT, Ilbey; LIN, Liwei. 3D printing technologies: techniques, materials, and post-processing. **Current Opinion in Chemical Engineering**, [s. l.], v. 28, p. 134–143, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.04.001>

KATIC, Vera *et al.* 3D Printed Graphene Electrodes Modified with Prussian Blue: Emerging Electrochemical Sensing Platform for Peroxide Detection. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 11, n. 38, p. 35068–35078, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09305>

KATSELI, Vassiliki; ECONOMOU, Anastasios; KOKKINOS, Christos. Single-step fabrication of an integrated 3D-printed device for electrochemical sensing applications. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 103, p. 100–103, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.008>

KENNEDY, Alan J. *et al.* Degradation of microcystin algal toxin by 3D printable polymer immobilized photocatalytic TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 455, n. P2, p. 140866, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140866>

KHAN, Usman Ali *et al.* Fabrication of flower-shaped hierarchical rGO QDs-Bi-Bi₂WO₆/EP floating photocatalyst: Eminent degradation kinetic under sun-like irradiation. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 484, p. 341–353, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.04.092>. Acesso em: 30 set. 2019.

KHOSRAVANI, Mohammad Reza *et al.* Characterization of 3D-printed PLA parts with different raster orientations and printing speeds. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 12, p. 1016, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05005-4>

KIM, Hyunwoo; MIURA, Yutaka; MACOSKO, Christopher W. Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. **Chem. Mater**, [s. l.],

v. 22, p. 3441, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm100477v>

KIM, Soo Chan; KIM, Minsu; AHN, Namsu. 3D printer scheduling for shortest time production of weapon parts. **Procedia Manufacturing**, [s. l.], v. 39, p. 439–446, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.01.451>

KUMAR, Raman *et al.* On Development of Alternating Layer Acrylonitrile Butadiene Styrene-Al Composite Structures Using Additive Manufacturing. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], p. 1059–9495, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-022-06913-2>

LANJWANI, Muhammad Farooque *et al.* Photocatalytic Degradation of Eriochrome Black T Dye by ZnO Nanoparticles Using Multivariate Factorial, Kinetics and Isotherm Models. **Journal of Cluster Science**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 1121–1132, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10876-022-02293-8>

LEE, Hwa-Rim *et al.* 3D microextrusion-inkjet hybrid printing of structured human skin equivalents. **Bioprinting**, [s. l.], v. 22, p. e00143, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bprint.2021.e00143>. Acesso em: 23 maio 2021.

LEE, Ke Yau; AMBROSI, Adriano; PUMERA, Martin. 3D-printed Metal Electrodes for Heavy Metals Detection by Anodic Stripping Voltammetry. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 29, p. 2444–2453, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.201700388>

LEI, Lin; QIU, Jianhui; SAKAI, Eiichi. Preparing conductive poly(lactic acid) (PLA) with poly(methyl methacrylate) (PMMA) functionalized graphene (PFG) by admicellar polymerization. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 209, p. 20–27, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.07.114>

LI, Jia; BOYER, Cyrille; ZHANG, Xuewen. 3D Printing based on Photopolymerization and Photocatalysts: Review and Prospect. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 307, n. 8, p. 1–11, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/mame.202200010>

LI, Jiarong *et al.* FTIR analysis on aging characteristics of ABS/PC blend under UV-irradiation in air. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 184, p. 361–367, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2017.04.075>

LI, Kun *et al.* Metal Oxide (ZnO and TiO₂) and Fe-Based Metal–Organic–Framework Nanoparticles on 3D-Printed Fractal Polymer Surfaces for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 3, p. 2830–2845, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00096>

LI, Mengya *et al.* Fused deposition modeling of hierarchical porous polyetherimide assisted by an in-situ CO₂ foaming technology. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 200, n. July, p. 108454, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108454>

LIU, Desheng *et al.* 3D printing of metal-organic frameworks decorated hierarchical porous ceramics for high-efficiency catalytic degradation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v.

397, p. 125392, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.125392>

LIU, Guicai; LIAO, Yanfen; MA, Xiaoqian. Thermal behavior of vehicle plastic blends contained acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) in pyrolysis using TG-FTIR. **Waste Management**, [s. l.], v. 61, p. 315–326, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.034>

LIU, Xiaoyan *et al.* The preparation of ZrO₂-Al₂O₃ composite ceramic by SLA-3D printing and sintering processing. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 937–944, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.054>

LIU, Xuehui *et al.* 3D printing of green and environment-friendly rGO@ZnO/GP for removal of methylene blue from wastewater. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 174, n. October 2022, p. 111158, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111158>

LIU, Xueqin *et al.* Noble metal-metal oxide nanohybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion, photocatalysis and environmental remediation. **Energy and Environmental Science**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 402–434, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ee02265k>

LIYARITA, Bella Rosa; AMBROSI, Adriano; PUMERA, Martin. 3D-printed Electrodes for Sensing of Biologically Active Molecules. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 30, p. 1319–1326, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.201700828>

LÓPEZ-DOVAL, Julio C *et al.* Science of the Total Environment Nutrients , emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir : Spatial distributions and risk assessment. **Science of the Total Environment journal**, [s. l.], v. 575, p. 1307–1324, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.210>

LU, Qing *et al.* Fabrication of suspended uniform polymer microfibers by FDM 3D printing. **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology**, [s. l.], v. 32, p. 179–187, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2020.11.005>

MAGALHÃES, Fabiano; MOURA, Flávia C.C.; LAGO, Rochel M. TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants. **Desalination**, [s. l.], v. 276, n. 1–3, p. 266–271, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.03.061>. Acesso em: 30 set. 2019.

MAI, Zhirui *et al.* Fabrication and application of photocatalytic composites and water treatment facility based on 3d printing technology. **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 13, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13132196>

MAINES, Erin M. *et al.* Sustainable advances in SLA/DLP 3D printing materials and processes. **Green Chemistry**, [s. l.], n. 18, 2021.

MALDONADO-GARCÍA, Benjamin *et al.* Sustainable 3D printed composites from recycled ocean plastics and pyrolyzed soy-hulls: Optimization of printing parameters, performance studies and prototypes development. **Composites Part C: Open Access**, [s. l.], v. 6, p.

100197, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JCOMC.2021.100197>

MALLAKPOUR, Shadpour; AZADI, Elham; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. State-of-the-art of 3D printing technology of alginate-based hydrogels—An emerging technique for industrial applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 293, p. 102436, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102436>

MALLAKPOUR, Shadpour; TUKHANI, Maryam; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. Recent advancements in 3D bioprinting technology of carboxymethyl cellulose-based hydrogels: Utilization in tissue engineering. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 292, p. 102415, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102415>

MAMI, Fares *et al.* Evaluating Eco-Efficiency of 3D Printing in the Aeronautic Industry. **Journal of Industrial Ecology**, [s. l.], v. 21, p. S37–S48, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jiec.12693>

MANNOOR, Manu S *et al.* 3D Printed Bionic Ears. **Nano Letters**, [s. l.], v. 13, p. 2634–2639, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl4007744>

MANOJ PRABHAKAR, M. *et al.* A short review on 3D printing methods, process parameters and materials. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 45, n. 7, p. 6108–6114, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.225>

MANTIHAL, Sylvester; PRAKASH, Sangeeta; BHANDARI, Bhesh. Textural modification of 3D printed dark chocolate by varying internal infill structure. **Food Research International**, [s. l.], v. 121, p. 648–657, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.12.034>

MANZANARES-PALENZUELA, Carmen Lorena *et al.* Proteinase-sculptured 3D-printed graphene/ polylactic acid electrodes as potential biosensing platforms: towards enzymatic modeling of 3D-printed structures †. **Nanoscale**, [s. l.], v. 11, p. 12124, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9nr02754h>

MARACAJA, Luiz *et al.* How 3D Printing Can Prevent Spread of COVID-19 Among Healthcare Professionals During Times of Critical Shortage of Protective Personal Equipment. **Journal of Cardiothoracic and Vascular Anesthesia**, [s. l.], v. 34, n. 10, p. 2847–2849, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1053/j.jvca.2020.04.004>

MAROGA MBOULA, V. *et al.* Assessment of the efficiency of photocatalysis on tetracycline biodegradation. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 209–210, p. 355–364, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2012.01.032>

MASOOD, S. H.; SONG, W. Q. Thermal characteristics of a new metal/polymer material for FDM rapid prototyping process. **Assembly Automation**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 309–315, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1108/01445150510626451>

MAZROUEI, Roya; VELASCO, Vanessa; ESFANDYARPOUR, Rahim. 3D-bioprinted all-inclusive bioanalytical platforms for cell studies. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 14669, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71452-6>

MCCULLOUGH, Eric J.; YADAVALLI, Vamsi K. Surface modification of fused deposition modeling ABS to enable rapid prototyping of biomedical microdevices. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 213, n. 6, p. 947–954, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.12.015>

MEI, Hui *et al.* 3D printed carbon-ceramic structures for enhancing photocatalytic properties. **Ceramics International**, [s. l.], v. 45, n. 12, p. 15223–15229, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.008>

MENSAH, Bismark; KONADU, David Sasu; AGYEI-TUFFOUR, Benjamin. Effects of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide on the Mechanical and Dielectric Properties of Acrylonitrile-Butadiene Rubber and Ethylene-Propylene-Diene-Monomer Blend. **International Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 2022, p. 8038386, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2022/8038386>

MIKULA, Katarzyna *et al.* 3D printing filament as a second life of waste plastics-a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 28, p. 12321–12333, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10657-8/Published>

MIMERAND, Yoann de Rancourt de; LI, Kun; GUO, Jia. Photoactive Hybrid Materials with Fractal Designs Produced via 3D Printing and Plasma Grafting Technologies. **Appl. Mater. Interfaces**, [s. l.], v. 11, n. 27, p. 24771–24781, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06982>

MOHAMED, Omar A.; MASOOD, Syed H.; BHOWMIK, Jahar L. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. **Advances in Manufacturing**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 42–53, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40436-014-0097-7>

MOHAMMED, Abdul Aleem *et al.* Optimization of semisolid extrusion (pressure-assisted microsyringe)-based 3D printing process for advanced drug delivery application. **Annals of 3D Printed Medicine**, [s. l.], v. 2, p. 100008, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.stlm.2021.100008>

MOHAN, N. *et al.* A review on composite materials and process parameters optimisation for the fused deposition modelling process. **Virtual and Physical Prototyping**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 47–59, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/17452759.2016.1274490>

MOHAPATRA, Agneyarka *et al.* The significant role of CNT-ZnO core-shell nanostructures in the development of FDM-based 3D-printed triboelectric nanogenerators. **Materials Today Nano**, [s. l.], v. 22, p. 100313, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2023.100313>

MOHD PU'AD, N. A.S. *et al.* Review on the fabrication of fused deposition modelling (FDM) composite filament for biomedical applications. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 29, n. November 2018, p. 228–232, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.535>

MOLEFE, Fokotsa V. *et al.* Phase formation of hexagonal wurtzite ZnO through

decomposition of Zn(OH)₂ at various growth temperatures using CBD method. **Optical Materials**, [s. l.], v. 46, p. 292–298, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2015.04.034>

MORENO-GONZÁLEZ, R. *et al.* Seasonal input of regulated and emerging organic pollutants through surface watercourses to a Mediterranean coastal lagoon. **Chemosphere**, [s. l.], v. 92, n. 3, p. 247–257, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.12.022>. Acesso em: 5 nov. 2019.

MUÑOZ, Jose; PUMERA, Martin. Accounts in 3D-Printed Electrochemical Sensors: Towards Monitoring of Environmental Pollutants. **ChemElectroChem**, [s. l.], v. 7, p. 3404–3413, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/celec.202000601>

MURPHY, Sean V; ATALA, Anthony. 3D bioprinting of tissues and organs. **nature biotechnology**, [s. l.], v. 32, n. 8, p. 773–785, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nbt.2958>

NADAGOUDA, Mallikarjuna N.; GINN, Megan; RASTOGI, Vandita. A review of 3D printing techniques for environmental applications. **Current Opinion in Chemical Engineering**, [s. l.], v. 28, p. 173–178, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.08.002>

NAZARIAN-SAMANI, Masoud *et al.* Three-dimensional graphene-based spheres and crumpled balls: Micro- and nano-structures, synthesis strategies, properties and applications. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 56, p. 50941–50967, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra07485e>

NGO, Tuan D. *et al.* Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 143, p. 172–196, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2018.02.012>. Acesso em: 14 nov. 2019.

NICHOLS, Megan R. How does the automotive industry benefit from 3D metal printing? **Metal Powder Report**, [s. l.], v. 74, n. 5, p. 257–258, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2019.07.002>

NIKZAD, M.; MASOOD, S. H.; SBARSKI, I. Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for Fused Deposition Modeling. **Materials and Design**, [s. l.], v. 32, n. 6, p. 3448–3456, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.01.056>

O'NEIL, Glen D. Toward single-step production of functional electrochemical devices using 3D printing: Progress, challenges, and opportunities. **Current Opinion in Electrochemistry**, [s. l.], v. 20, p. 60–65, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.023>

OJC. **Levantamento do Ministério Público encontra 26 tipos de agrotóxicos na água fornecida à população de 41 municípios catarinenses.** [S. l.], 2022. Disponível em: [https://justicaeco.com.br/ministerio-publico-encontra-26-tipos-de-agrotoxicos-na-agua-fornecida-a-populacao-de-41-municipios-catarinenses/#:~:text=41 municípios catarinenses-,Levantamento do Ministério Público encontra 26 tipos de agrotóxicos na população.](https://justicaeco.com.br/ministerio-publico-encontra-26-tipos-de-agrotoxicos-na-agua-fornecida-a-populacao-de-41-municipios-catarinenses/#:~:text=41%20municipios%20catarinenses-,Levantamento%20do%20Minist%C3%A9rio%20P%C3%BAblico%20encontra%2026%20tipos%20de%20agrot%C3%B3xicos%20na%20popula%C3%A7%C3%A3o.)

OLUWOLE, Adewumi Olufemi; OLATUNJI, Olatunde Stephen. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous systems under visible light irradiation using needle-like SnO₂ nanoparticles anchored on exfoliated g-C₃N₄. **Environmental Sciences Europe**, [s. l.], v. 34, n. 1, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00588-7>

PACHECO, Wagner F; DORNELLAS, Rafael M. 3D printed graphite-based electrode coupled with batch injection analysis: An affordable high-throughput strategy for atorvastatin determination. **Talanta**, [s. l.], p. 124873, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124873>

PALENZUELA, C Lorena Manzanares *et al.* 3D-Printed Graphene/Poly(lactic Acid) Electrodes Promise High Sensitivity in Electroanalysis. **Anal. Chem.**, [s. l.], v. 90, p. 5753–5757, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00083>

PARK, Seong Je *et al.* 3D printing of bio-based polycarbonate and its potential applications in ecofriendly indoor manufacturing. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 31, p. 100974, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100974>

PATEL, Nirali G.; SERAJUDDIN, Abu T.M. Development of FDM 3D-printed tablets with rapid drug release, high drug-polymer miscibility and reduced printing temperature by applying the acid-base supersolubilization (ABS) principle. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 600, p. 120524, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120524>

PATTI, Antonella *et al.* Influence of the processing conditions on the mechanical performance of sustainable bio-based PLA compounds. **Polymers**, [s. l.], v. 12, n. 10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/POLYM12102197>

PETERSON, Amy M. Review of acrylonitrile butadiene styrene in fused filament fabrication: A plastics engineering-focused perspective. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 27, p. 363–371, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.03.030>

PETRONI, Jacqueline Marques *et al.* Development of highly sensitive electrochemical sensor using new graphite/acrylonitrile butadiene styrene conductive composite and 3D printing-based alternative fabrication protocol. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1167, p. 338566, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338566>. Acesso em: 18 maio 2021.

PHILLIPS, Brennan T. *et al.* Additive manufacturing aboard a moving vessel at sea using passively stabilized stereolithography (SLA) 3D printing. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 31, p. 100969, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100969>

PIEDRA-CASCÓN, Wenceslao *et al.* 3D printing parameters, supporting structures, slicing, and post-processing procedures of vat-polymerization additive manufacturing technologies: A narrative review. **Journal of Dentistry**, [s. l.], v. 109, p. 103630, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JDENT.2021.103630>

PILLIN, Isabelle *et al.* Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 93, n. 2, p. 321–328, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2007.12.005>

- POINTER MALPASS, Geoffroy Roger; DE JESUS MOTHEO, Artur. Recent advances on the use of active anodes in environmental electrochemistry. **Current Opinion in Electrochemistry**, [s. l.], v. 27, p. 100689, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.COELEC.2021.100689>
- POPESCU, Diana *et al.* FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 69, p. 157–166, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2018.05.020>
- POURETEDAL, H. R.; SADEGH, N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 1, p. 64–73, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006>
- PRAKASH, Mayank; GHOSH, Anup K. An investigation on optimization of instantaneous synthesis of TiO₂ nanoparticles and its thermal stability analysis in PP-TiO₂ nanocomposite. **Solid State Sciences**, [s. l.], v. 120, n. July, p. 106707, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106707>
- PUGLIESE, Raffaele *et al.* Polymeric biomaterials for 3D printing in medicine: An overview. **Annals of 3D Printed Medicine**, [s. l.], v. 2, p. 100011, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.stlm.2021.100011>
- QUTUB, Nida *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of Acid Blue dye using CdS/TiO₂ nanocomposite. **Nature**, [s. l.], v. 12, p. 5759, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-09479-0>
- RAFIEE, Roham; ESKANDARIYUN, Amirali. Estimating Young's modulus of graphene/polymer composites using stochastic multi-scale modeling. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 173, p. 106842, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2019.05.053>
- RAJENDRAN, Renji *et al.* Investigation on novel Cu₂O modified g-C₃N₄/ZnO heterostructures for efficient photocatalytic dye degradation performance under visible-light exposure. **Colloid and Interface Science Communications**, [s. l.], v. 44, p. 100480, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.COLCOM.2021.100480>
- RAMANJANEYULU, B.; VENKATACHALAPATHI, N.; PRASANTHI, G. Thermal and Mechanical Properties of PLA/ABS/TCS Polymer Blend Composites. **Journal of The Institution of Engineers (India): Series C**, [s. l.], v. 102, n. 3, p. 799–806, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40032-021-00687-7>
- RAMESH, P. *et al.* Green synthesis and characterization of biocompatible zinc oxide nanoparticles and evaluation of its antibacterial potential. **Sensing and Bio-Sensing Research**, [s. l.], v. 31, n. January, p. 100399, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2021.100399>
- RANDO, Pietro; RAMAIOLI, Marco. Food 3D printing: Effect of heat transfer on print stability of chocolate. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 294, p. 110415, 2021.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110415>

RAVI, Prashanth *et al.* Utility and Costs During the Initial Year of 3D Printing in an Academic Hospital. **Journal of the American College of Radiology**, [s. l.], v. 20, n. 2, p. 193–204, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jacr.2022.07.001>

REBELO, Rita *et al.* 3D biosensors in advanced medical diagnostics of high mortality diseases. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 130, p. 20–39, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2018.12.057>. Acesso em: 11 nov. 2019.

REDONDO, Edurne; MUÑOZ, Jose; PUMERA, Martin. Green activation using reducing agents of carbon-based 3D printed electrodes: Turning good electrodes to great. **Carbon**, [s. l.], v. 175, p. 413–419, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.107>

RICHTER, Eduardo M *et al.* Complete Additively Manufactured (3D-Printed) Electrochemical Sensing Platform. **Anal. Chem**, [s. l.], v. 91, p. 12844–12851, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02573>

RINNAN, Åsmund; BERG, Frans van den; ENGELSEN, Søren Balling. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 28, n. 10, p. 1201–1222, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.07.007>

ROCHA, Diego P. *et al.* Improved electrochemical detection of metals in biological samples using 3D-printed electrode: Chemical/electrochemical treatment exposes carbon-black conductive sites. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 335, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135688>

ROCHA, Raquel G. *et al.* Electrochemical synthesis of Prussian blue from iron impurities in 3D-printed graphene electrodes: Amperometric sensing platform for hydrogen peroxide. **Talanta**, [s. l.], v. 219, p. 121289, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121289>

ROCHA, Raquel G. *et al.* Production of 3D-printed disposable electrochemical sensors for glucose detection using a conductive filament modified with nickel microparticles. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1132, p. 1–9, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.028>

RUBAN, Stephen Rajesh *et al.* Enhancing Mechanical Behavior of As-Built and Annealed Polyethylene Terephthalate Glycol (PETG) Fabricated With Fused Filament Fabrication by Varying Infill Densities. **Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers**, [s. l.], v. 3, p. 264–270, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820352-1.00241-8>

RUIZ-MORALES, J C *et al.* Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications. **Energy & Environmental Science**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 846–859, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6EE03526D>

RUTKOWSKI, Joseph V; LEVIN, B. Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymers (ABS): Pyrolysis and Combustion Products and their Toxicity-A Review of the Literature. **Fire**

Mater, [s. l.], v. 10, n. July, p. 93–105, 1986.

RYMANSAIB, Zuhayr *et al.* All-Polystyrene 3D-Printed Electrochemical Device with Embedded Carbon Nanofiber-Graphite-Polystyrene Composite Conductor. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 28, p. 1517–1523, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.201600017>

SAHU, Sibakanta *et al.* Mechanical, thermal and microstructural studies of acrylonitrile butadiene styrene reinforced with rattan (*Calamus beccarii*) fiber composites. **Polymer Composites**, [s. l.], p. 1–10, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pc.26872>

SANGIORGI, A *et al.* 3D Printing of Photocatalytic Filters Using a Biopolymer to Immobilize TiO₂ Nanoparticles. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 5, n. 166, p. H3239–H3248, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/2.0341905jes>

SAUVÉ, Sébastien; DESROSIERS, Mélanie. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central journal**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 15, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>

SAVI, M. *et al.* Study on attenuation of 3D printing commercial filaments on standard X-ray beams for dosimetry and tissue equivalence. **Radiation Physics and Chemistry**, [s. l.], v. 182, p. 109365, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109365>

SBOUI, Mouheb *et al.* TiO₂–PANI/Cork composite: A new floating photocatalyst for the treatment of organic pollutants under sunlight irradiation. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 60, p. 3–13, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JES.2016.11.024>. Acesso em: 30 set. 2019.

SCHIRMEISTER, Carl G. *et al.* 3D printing of high density polyethylene by fused filament fabrication. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 28, p. 152–159, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.003>

SCHÖNHÖFF, Lisa Marie *et al.* 3D printing of dental restorations: Mechanical properties of thermoplastic polymer materials. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], v. 119, p. 104544, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104544>

SEOANE-VIAÑO, Iria *et al.* 3D printed tacrolimus suppositories for the treatment of ulcerative colitis. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 110–119, 2021a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.AJPS.2020.06.003>

SEOANE-VIAÑO, Iria *et al.* Semi-solid extrusion 3D printing in drug delivery and biomedicine: Personalised solutions for healthcare challenges. **Journal of Controlled Release**, [s. l.], v. 332, p. 367–389, 2021b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.02.027>

SETHI, Sanghamitra; RAY, Bankim Chandra. Environmental effects on fibre reinforced polymeric composites: Evolving reasons and remarks on interfacial strength and stability. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 217, p. 43–67, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.12.005>

SHALOM, Hila *et al.* Nanocomposite of Poly(L-Lactic Acid) with Inorganic Nanotubes of WS 2. **Lubricants**, [s. l.], v. 7, n. 28, p. 21, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/lubricants7030028>

SIBUG-TORRES, Sarah May *et al.* Fully integrated 3D-printed electrochemical cell with a modified inkjet-printed Ag electrode for voltammetric nitrate analysis. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1160, p. 338430, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338430>

SILVA-NETO, Habdias A; DIAS, Anderson A; COLTRO, Wendell K T. 3D-printed electrochemical platform with multi-purpose carbon black sensing electrodes. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 1, n. 189, p. 235, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05323-4>

SILVA, Vinicius A.O.P. *et al.* 3D-printed reduced graphene oxide/poly(lactic acid) electrodes: A new prototyped platform for sensing and biosensing applications. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 170, p. 112684, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112684>

SINGH, Balwant; KUMAR, Raman; CHOCHAN, Jasgurpreet Singh. Polymer matrix composites in 3D printing: A state of art review. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 33, p. 1562–1567, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.335>

SINGH, Jaspreet; CHAWLA, Kapil; SINGH, Rupinder. Applications of Thermoplastic Polymers in 3D Printing. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, [s. l.], p. 1–10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820352-1.00010-9>

SINGH, Seema; SINGH, Pramod Kumar; MAHALINGAM, Hari. Novel floating Ag⁺-doped TiO₂/polystyrene photocatalysts for the treatment of dye wastewater. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 53, n. 42, p. 16332–16340, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie502911a>

SON, Soomin *et al.* Customizable 3D-printed architecture with ZnO-based hierarchical structures for enhanced photocatalytic performance. **Nanoscale**, [s. l.], v. 10, n. 46, p. 21696–21702, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8nr06788k>

SONG, Meng *et al.* Investigation of the Compatibility and Damping Performance of Graphene Oxide Grafted Antioxidant/Nitrile-Butadiene Rubber Composite: Insights from Experiment and Molecular Simulation. **Polymers**, [s. l.], v. 14, p. 736, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym>

STEFANO, Jéssica Santos *et al.* New conductive filament ready-to-use for 3D-printing electrochemical (bio)sensors: Towards the detection of SARS-CoV-2. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1191, p. 339372, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339372>

STEFANOV, Bozhidar I. *et al.* Demonstrating online monitoring of air pollutant photodegradation in a 3d printed gas-phase photocatalysis reactor. **Journal of Chemical**

Education, [s. l.], v. 92, n. 4, p. 678–682, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed500604e>

STERMAN, Yoav *et al.* Safety on demand: A case study for the design and manufacturing-on-demand of personal protective equipment for healthcare workers during the COVID-19 pandemic. **Safety Science**, [s. l.], v. 136, p. 105162, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2021.105162>

ŠTRBAC, Dragana *et al.* Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 113, p. 174–183, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2017.10.007>

SU, Cheng-Kuan; PENG, Pei-Jin; SUN, Yuh-Chang. Fully 3D-Printed Preconcentrator for Selective Extraction of Trace Elements in Seawater. **Anal. Chem.**, [s. l.], v. 87, p. 6945–6950, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01599>

SU, Kai Han *et al.* Improvement of the Thermal Conductivity and Mechanical Properties of 3D-Printed Polyurethane Composites by Incorporating Hydroxylated Boron Nitride Functional Fillers. **Materials**, [s. l.], v. 16, n. 1, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma16010356>

SUN, Luoyi *et al.* Virgin or recycled? Optimal pricing of 3D printing platform and material suppliers in a closed-loop competitive circular supply chain. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 162, p. 105035, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2020.105035>

SUN, Shaojie *et al.* Covalent adaptable networks of polydimethylsiloxane elastomer for selective laser sintering 3D printing. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 412, p. 128675, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128675>

SUN, Yiqing; SHI, Gaoquan. Graphene/Polymer Composites for Energy Applications. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys**, [s. l.], v. 51, p. 231–253, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/polb.23226>

SZOJKA, Alexander *et al.* Biomimetic 3D printed scaffolds for meniscus tissue engineering. **Bioprinting**, [s. l.], v. 8, p. 1–7, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bprint.2017.08.001>

TABASSUM, Toiba; MIR, Ajaz Ahmad. A Review on 3D Printing Technology-the Future of Sustainable Construction. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], n. August, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.08.013>

TAMBRALLIMATH, V. *et al.* Thermal behavior of PC-ABS based graphene filled polymer nanocomposite synthesized by FDM process. **Composites Communications**, [s. l.], v. 15, n. July, p. 129–134, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.07.009>

TAN, Cavin *et al.* 3D Printed Electrodes for Detection of Nitroaromatic Explosives and Nerve Agents. **Anal. Chem.**, [s. l.], v. 89, n. 17, p. 8995–9001, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01614>

TAY, Yi Wei Daniel; LI, Ming Yang; TAN, Ming Jen. Effect of printing parameters in 3D concrete printing: Printing region and support structures. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 271, p. 261–270, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.04.007>

TEODOSIU, Carmen *et al.* Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 197, p. 1210–1221, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>

THIPPERUDRAPPA, Sridhar; ULLAL KINI, Achutha; HIREMATH, Anupama. Influence of zinc oxide nanoparticles on the mechanical and thermal responses of glass fiber-reinforced epoxy nanocomposites. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 174–181, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pc.25357>

TIJING, Leonard D *et al.* 3D printing for membrane separation, desalination and water treatment. **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 18, p. 100486, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100486>

U.S, Jayapiriya; GOEL, Sanket. Surface modified 3D printed carbon bioelectrodes for glucose/O₂ enzymatic biofuel cell: Comparison and optimization. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, [s. l.], v. 42, p. 100811, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100811>

URBANOVÁ, Veronika; PUMERA, Martin. Uranium detection by 3D-printed titanium structures: Towards decentralized nuclear forensic applications. **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 21, p. 100881, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100881>

VAES, Dries; PUYVELDE, Peter Van. Semi-crystalline feedstock for filament-based 3D printing of polymers. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 118, p. 101411, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101411>

VAKHARIA, Vejay N *et al.* Printing in a Pandemic: 3D printing solutions for healthcare during COVID-19. A Protocol for a PRISMA systematic review. **Annals of 3D Printed Medicine**, [s. l.], p. 100015, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.stlm.2021.100015>. Acesso em: 20 maio 2021.

VANDERPLOEG, Alyson; LEE, Seung-Eun; MAMP, Michael. The application of 3D printing technology in the fashion industry. **International Journal of Fashion Design**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 170–179, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/17543266.2016.1223355>

VERLICCHI, P. *et al.* Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. **Journal of Hydrology**, [s. l.], v. 389, n. 3–4, p. 416–428, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.005>

VIDALES, María J. Martín de *et al.* 3D printed floating photocatalysts for wastewater

treatment. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 328, p. 157–163, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.074>

VISKADOURAKIS, Z; SEVASTAKI, · M; KENANAKIS, · G. 3D structured nanocomposites by FDM process: a novel approach for large-scale photocatalytic applications. **Applied Physics A**, [s. l.], v. 124, p. 585, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2014-6>

VOET, Vincent S.D. *et al.* Biobased Acrylate Photocurable Resin Formulation for Stereolithography 3D Printing. **ACS Omega**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 1403–1408, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01648>

VRYZAS, Zisis. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, [s. l.], v. 4, p. 5–9, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.COESH.2018.03.001>. Acesso em: 5 nov. 2019.

VYATSKIKH, Andrey *et al.* Additive manufacturing of polymer-derived titania for one-step solar water purification. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 15, p. 288–293, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.02.010>

WAGNER, A. *et al.* Foamable acrylic based ink for the production of light weight parts by inkjet-based 3D printing. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 115, p. 325–334, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.03.031>

WALTERS, John G *et al.* Trace Analysis of Heavy Metals (Cd, Pb, Hg) Using Native and Modified 3D Printed Graphene/Poly(Lactic Acid) Composite Electrodes. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 32, p. 859–866, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.201900658>

WANG, Lujun; PUMERA, Martin. Recent advances of 3D printing in analytical chemistry: Focus on microfluidic, separation, and extraction devices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 135, p. 116151, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116151>

WANG, Siyi. 3D Printing clothing design based on wireless sensors and FPGA. **Microprocessors and Microsystems**, [s. l.], p. 103407, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micpro.2020.103407>

WANG, Xuejiang *et al.* Synthesis of expanded graphite C/C composites (EGC) based Ni-N-TiO₂ floating photocatalysts for in situ adsorption synergistic photocatalytic degradation of diesel oil. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 347, p. 105–115, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.015>

WEI, Xiaojun *et al.* 3D Printable Graphene Composite. **Nature Publishing Group**, [s. l.], v. 5, n. 11181, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep11181>

WENG, Zixiang *et al.* Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing. **Materials & Design**, [s. l.], v. 102, p. 276–283, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2016.04.045>

- WU, Xujuan *et al.* Co-pyrolysis characteristics and flammability of polylactic acid and acrylonitrile-butadiene-styrene plastic blend using TG, temperature-dependent FTIR, Py-GC/MS and cone calorimeter analyses. **Fire Safety Journal**, [s. l.], v. 128, p. 103543, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.FIRESAF.2022.103543>
- XIAO, Jianzhuang *et al.* 3D recycled mortar printing: System development, process design, material properties and on-site printing. **Journal of Building Engineering**, [s. l.], v. 32, p. 101779, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2020.101779>
- XIAO, Jianzhuang *et al.* Fiber-reinforced mortar with 100% recycled fine aggregates: A cleaner perspective on 3D printing. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 319, p. 128720, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.128720>
- XING, Jin Feng; ZHENG, Mei Ling; DUAN, Xuan Ming. Two-photon polymerization microfabrication of hydrogels: an advanced 3D printing technology for tissue engineering and drug delivery. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 44, n. 15, p. 5031–5039, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5cs00278h>
- XU, Xi *et al.* 3D-Printed Grids with Polymeric Photocatalytic System as Flexible Air Filter. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 262, p. 118307 Contents, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118307>
- YANG, Zhe *et al.* Effects of compatibilizers on the mechanical properties of ABS/PLA composites. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 125, p. E231–E238, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app>
- YAO, Tianyun *et al.* Tensile failure strength and separation angle of FDM 3D printing PLA material: Experimental and theoretical analyses. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 188, p. 107894, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107894>
- YUEN, Po Ki. Embedding objects during 3D printing to add new functionalities. **Biomicrofluidics**, [s. l.], v. 10, n. 4, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4958909>
- YUSOFF, Nurul Husna Mohd *et al.* Recent Advances in Polymer-based 3D Printing for Wastewater Treatment Application: An Overview. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 429, p. 132311, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.132311>
- ZANDER, Nicole E. *et al.* Recycled polypropylene blends as novel 3D printing materials. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 25, p. 122–130, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2018.11.009>
- ZEPLIN, Gabriel; NEIVA, Eduardo G.C. One-pot green synthesis of graphene oxide/MnO₂/polyaniline nanocomposites applied in aqueous and neutral supercapacitors and sensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 902, p. 115776, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2021.115776>
- ZHANG, Feng *et al.* 3D printing technologies for electrochemical energy storage. **Nano Energy**, [s. l.], v. 40, p. 418–431, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.037>

ZHANG, Hui *et al.* Enhanced Photocatalytic Properties of PET Filaments Coated with Ag-N Co-Doped TiO₂ Nanoparticles Sensitized with Disperse Blue Dyes. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 10, n. 987, p. 24, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano10050987>

ZHANG, Xu; FAN, Wei; LIU, Tianxi. Fused deposition modeling 3D printing of polyamide-based composites and its applications. **Composites Communications**, [s. l.], v. 21, p. 100413, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100413>

ZHAO, Chen *et al.* Three dimensional (3D) printed electrodes for interdigitated supercapacitors. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 41, p. 20–23, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.01.013>

ZHAO, Peng *et al.* Modelling the influence of UV curing strategies for optimisation of inkjet based 3D printing. **Materials & Design**, [s. l.], v. 208, p. 109889, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2021.109889>

ZHOU, Tianyuan *et al.* SLA 3D printing of high quality spine shaped β -TCP bioceramics for the hard tissue repair applications. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. 6, p. 7609–7614, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.261>