



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Joffre Luis Brito Guaricela

**Fusão em leito de pó a laser (FLP-L) de peças porosas de poli (fluoreto de vinilideno) e posteriormente revestidas de polianilina para uso em sensores de gás de amônia**

Florianópolis  
2023

Joffre Luis Brito Guaricela

**Fusão em leito de pó a laser (FLP-L) de peças porosas de poli (fluoreto de vinilideno) e posteriormente revestidas de polianilina para uso em sensores de gás de amônia**

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

Orientador(a): Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr. Eng.

Coorientador: Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. Eng.

Florianópolis

2023

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.  
Dados inseridos pelo próprio autor.

Guaricela, Joffre Luis Brito

Fusão em leito de pó a laser (FLP-L) de peças porosas de poli (fluoreto de vinilideno) e posteriormente revestidas de polianilina para uso em sensores de gás de amônia /

Joffre Luis Brito Guaricela ; orientador, Carlos Henrique Ahrens, coorientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra, 2023.  
189 p.

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

Inclui referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Manufatura Aditiva. 3. Fusão em Leito de Pó à Laser. 4. Poli (fluoreto de vinilideno) e Polianilina. 5. Sensor de Gás. I. Ahrens, Carlos Henrique. II. Barra, Guilherme Mariz de Oliveira. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

Joffre Luis Brito Guaricela

**Fusão em leito de pó a laser (FLP-L) de peças porosas de poli (fluoreto de vinilideno) e posteriormente revestidas de polianilina para uso em sensores de gás de amônia**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 11 de dezembro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Marcos Akira d'Ávila, Ph.D.  
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Prof. Fernando Humel Lafratta, Dr. Eng.  
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) - Joinville

Profa. Claudia Merlini, Dr. Eng.  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - Blumenau

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

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr. Eng.  
Orientador

Florianópolis, 2023.

A Deus, minha esposa, meus pais e irmãos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por renovar minhas forças todos os dias.

À Raquel, minha esposa, pelo amor, parceria, carinho, compreensão, conselhos, por sempre me apoiar, por acreditar em mim e ajuda em todos os momentos. Pela correção de todo o texto em português.

Aos meus pais e irmãos que, apesar da distância, sempre me apoiaram e me animaram em todas as etapas da minha vida.

Ao professor Carlos Henrique Ahrens, pela orientação, incentivo, oportunidade e confiança atribuída desde a etapa do mestrado.

Ao professor Guilherme Barra, pela coorientação, suporte, ensinamentos transmitidos e pela oportunidade de ser parte do GPMA.

Ao meu amigo Leonardo pelas sugestões, direcionamento, suporte no desenvolvimento do trabalho e ensinamentos na FFF.

À minha amiga Danay, pela disposição e suporte na realização das análises de sensibilidade do sensor com PAni.

À minha amiga Silvia pela ajuda e disposição na realização das análises de TGA e FTIR.

Ao meu amigo Arthur pelas sugestões e parceira nas longas jornadas da polimerização in situ.

Ao professor Lucio Sartori Farenzena do departamento de Física da UFSC, pelo suporte e acessibilidade ao laboratório para realizar as análises de sensibilidade.

À minha amiga Débora Schmitz, pela ajuda com a realização dos ensaios de tração na UFRJ.

À Loise, do LEBm, pela ajuda com a realização das análises DSC.

À CNPq, pela bolsa concedida.

Aos colegas dos laboratórios NIMMA e GPMA, por estarem dispostos a ajudar durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao laboratório NIMMA e PGMA, pelo suporte oferecido.

Aos meus amigos da SIB pela amizade e momentos de alegria e felicidade.

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

Para tudo há uma ocasião certa; há um tempo certo para cada propósito debaixo do céu

Eclesiastes 3:1-8

## RESUMO

O processo de manufatura aditiva (MA) por fusão em leito de pó à laser (FLP-L), do inglês *laser powder bed fusion (L-PBF)*, é considerado uma das técnicas de MA promissoras para materiais particulados, tanto para obtenção de peças densas quanto porosas. A obtenção de peças com estrutura porosa pode ser empregada em diversas aplicações, incluindo sensores de gás, que desempenham um papel fundamental na detecção de gases nocivos que podem impactar a saúde humana e o meio ambiente. Tradicionalmente, em materiais poliméricos, as poliamidas (PA 12 e PA 11) e compósitos à base delas têm dominado o uso no processo de FLP-L, mas há um crescente interesse em explorar novos materiais para expandir seu alcance. Sendo assim, este trabalho investigou a fabricação de geometrias porosas por fusão em leito de pó à laser do poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e posterior revestimento com polianilina (PAni), para uso em sensores de gás de amônia. O trabalho foi desdobrado em quatro etapas, sendo que, na primeira etapa, foi realizada a caracterização das partículas de pó de PVDF, enquanto, na segunda, investigada a influência dos parâmetros de processamento na qualidade das amostras fabricadas. Na terceira etapa, foram determinadas as variáveis utilizadas para revestimento por polimerização *in situ* da anilina (Ani) nas amostras de PVDF, e por fim, foi avaliada a resposta do desempenho das geometrias porosas revestidas (PVDF/PAni) na detecção de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) por meio de análises de alterações na resistência elétrica. Para a caracterização dos materiais e amostras fabricadas foram utilizadas técnicas de MEV, DSC, TGA, FTIR, distribuição e tamanho de partícula, escoabilidade, dureza Shore D, porosidade de Arquimedes, condutividade elétrica, resposta sensorial e ensaios mecânicos. Constatou-se que as partículas de PVDF exibiram um formato esférico que facilitaram sua escoabilidade no leito de pó e as amostras processadas apresentaram uma microestrutura porosa caracterizada através de uma coalescência parcial das partículas. Foi possível utilizar diferentes potências do laser (7 até 34 W) e velocidades de varredura (250 até 300 mm/s), com uma temperatura máxima de leito de pó em 120°C. As amostras apresentaram porosidade em torno dos 24 a 60% e suas propriedades mecânicas, como tensão máxima, módulo elástico e deformação máxima, alcançaram valores em torno de 2 MPa, 90 MPa e 6% respectivamente. Com uma concentração de 0,3 mol/L de anilina, razão molar de 3/1 e um tempo de reação de 24h, foram obtidos valores de condutividade elétrica em torno de 10<sup>-2</sup> S/cm. Na amostra porosa com 0,5 mm de espessura foi evidenciado um revestimento eficiente que, por sua vez, apresentou uma diminuição significativa de quatro ordens de grandeza da resistência elétrica em contato com NH<sub>4</sub>OH, e uma recuperação de duas ordens de grandeza, desempenho considerado satisfatório para a aplicação em sensores de gás. Os resultados evidenciaram a viabilidade de usar o PVDF para produzir geometrias porosas revestidas posteriormente com PAni para detectar amônia, demonstrando o potencial da manufatura aditiva por FLP-L como um processo alternativo para aplicações no segmento de sensores de gás.

**Palavras-chave:** manufatura aditiva; fusão em leito de pó à laser; poli (fluoreto de vinilideno); polianilina; sensor de gás; amônia



## ABSTRACT

The additive manufacturing (AM) process by laser powder bed fusion (L-PBF), also known as laser powder bed fusion (L-PBF), is considered one of the promising AM techniques for particulate materials, both for obtaining dense and porous components. The production of parts with a porous structure can be applied in various applications, including gas sensors, which play a crucial role in detecting harmful gases that can impact human health and the environment. Traditionally, in polymeric materials, polyamides (PA 12 and PA 11) and their composites have dominated the use in the L-PBF process, but there is a growing interest in exploring new materials to expand its scope. Therefore, this study investigated the manufacturing of porous geometries by laser powder bed fusion of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) and subsequent coating with polyaniline (PAni) for use in ammonia gas sensors. The work unfolded in four stages. In the first stage, the characterization of the PVDF powder particles was carried out, while in the second stage, the influence of processing parameters on the quality of the manufactured samples was investigated. In the third stage, the variables used for in situ polymerization coating of aniline (Ani) on PVDF samples were determined. Finally, the performance response of the coated porous geometries (PVDF/PAni) in the detection of ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) was evaluated through analyses of changes in electrical resistance. Characterization of materials and manufactured samples involved the use of SEM, DSC, TGA, FTIR, particle size distribution, flowability, Shore D hardness, Archimedes' porosity, electrical conductivity, sensory response, and mechanical tests. It was observed that PVDF particles exhibited a spherical shape, facilitating their flowability in the powder bed, and the processed samples showed a porous microstructure characterized by partial coalescence of particles. Different laser powers (7 to 34 W) and scanning speeds (250 to 300 mm/s) were used, with a maximum powder bed temperature of  $120^\circ\text{C}$ . The samples exhibited porosity ranging from 24 to 60%, and their mechanical properties, such as maximum stress, elastic modulus, and maximum strain, reached values around 2 MPa, 90 MPa, and 6%, respectively. With an aniline concentration of 0.3 mol/L, a molar ratio of 3/1, and a reaction time of 24h, electrical conductivity values of around  $10^{-2}$  S/cm were obtained. In the porous sample with a thickness of 0.5 mm, an efficient coating was evidenced, resulting in a significant four orders of magnitude decrease in electrical resistance upon contact with  $\text{NH}_4\text{OH}$  and a two orders of magnitude recovery, considered satisfactory performance for gas sensor applications. The results demonstrated the feasibility of using PVDF to produce porous geometries subsequently coated with PAni for ammonia detection, showcasing the potential of laser powder bed fusion additive manufacturing as an alternative process for applications in the gas sensor segment.

**Keywords:** additive manufacturing; laser powder bed fusion; poly (vinylidene fluoride); polyaniline; gas sensor; ammonia

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Método tradicional <i>versus</i> Manufatura Aditiva.....	29
Figura 2 – Artigos publicados na MA utilizando polímeros .....	33
Figura 3 – Estrutura básica de uma máquina por FLP-L .....	34
Figura 4 – Processo de coalescência das partículas do polímero.....	36
Figura 5 – Processo de coalescência de partículas: (a) completo, (b) parcial .....	36
Figura 6 – Cadeia de etapas do processo de FLP-L .....	37
Figura 7 – Esquema de um equipamento de FLP-L.....	38
Figura 8 – Principais parâmetros: (a) orientação, (b) estratégias de varredura com alternância de direção de 90°, (c) sobreposição do feixe laser no leito de pó.....	40
Figura 9 – Desvio dimensional do feixe laser em função do seu ângulo.....	41
Figura 10 – Densidade de energia no leito de pó: (a) Potência do laser, (b) Velocidade de varredura, (c) Espaçamento entre linhas.....	42
Figura 11 – Principais propriedades no processamento do material por FLP-L.....	44
Figura 12 – Curva DSC de uma PA 12 com “janela de processamento” .....	45
Figura 13 – DSC com diferentes taxas de resfriamento de PA 12 .....	46
Figura 14 – Esquema de interação entre laser e partículas de pó .....	48
Figura 15 – Parâmetros utilizados para descrever a forma de uma partícula .....	49
Figura 16 – Processos de obtenção das partículas de pó.....	51
Figura 17 – Tipos de possíveis distribuições das partículas de pó.....	52
Figura 18 – (a) Misturas bimodais do empacotamento de partículas. (b) Partículas de PA12 misturadas com grafeno .....	53
Figura 19 – Relação entre formas das partículas e densidade empacotamento do pó .....	54
Figura 20 – Mercado global de polímeros e polímeros disponíveis para a FLP-L.....	56
Figura 21 – Estrutura da unidade de repetição do PVDF .....	57
Figura 22 – Representação esquemática da estrutura cristalina do PVDF com as fases alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ).....	58
Figura 23 – Princípio de funcionamento de um sensor de gás.....	62
Figura 24 – Diagrama esquemático das unidades de um sensor químico .....	63
Figura 25 – Fórmula geral da PANi não dopada.....	66
Figura 26 – Principais estados de oxidação da polianilina .....	69
Figura 27 – Etapas para desenvolvimento do trabalho .....	71

Figura 28 – Equipamento FLP-L: (a) Parte exterior (b) Parte interior.....	75
Figura 29 – Esquema do processo de destilação da anilina .....	79
Figura 30 – Esquema ilustrativo da polimerização oxidativa <i>in situ</i> .....	80
Figura 31 – (a) Equipamento armado, (b) cilindro, (c) funil .....	84
Figura 32 – (a) Balança com equipamento de densidade aparente, (b) Béquer com plataformas das amostras imersas.....	88
Figura 33 – Arranjo experimental para aquisição dos dados .....	91
Figura 34 – (a) Fonte de tensão e picoamperímetro, (b) Interface do <i>software</i> “6485 Logger” .....	92
Figura 35 – (a) Câmara vedada, (b) dispositivo suporte da amostra.....	93
Figura 36 – Micrografias obtidas por MEV do pó de PVDF .....	95
Figura 37 – Micrografias tratadas em ImageJ .....	96
Figura 38 – Curva de distribuição e tamanho de partículas do pó de PVDF .....	99
Figura 39 – Atribuição das principais bandas de absorção do pó de PVDF e seus respectivos grupos funcionais .....	100
Figura 40 – Análise TGA das partículas de pó de PVDF .....	102
Figura 41 – Análise DSC das partículas de pó de PVDF .....	103
Figura 42 – Comportamento das partículas em diferentes situações de aquecimento no leito de alimentação .....	105
Figura 43 – Temperaturas nas plataformas de fabricação e alimentação .....	106
Figura 44 – Espaçamento de linhas de 0,2 mm .....	107
Figura 45 – Estratégia de varredura raster alternada 90° .....	108
Figura 46 – Orientação da amostra no leito em relação ao eixo X.....	108
Figura 47 – Geometria da amostra modificada .....	109
Figura 48 – Variação da velocidade em função da potência do laser .....	111
Figura 49 – Amostras com: (a) processo normal de fabricação, (b) insuficiente densidade de energia e (c) aparição de chama (combustão) no decorrer da fabricação .....	113
Figura 50 – Amostras com texto “PoliCom” .....	114
Figura 51 – Variação da porosidade teórica das amostras em função da velocidade de varredura para as potências do laser de: (a) 7 W, (b) 13 W, (c) 23 W, (d) 34 W, (e) 44 W, (f) 7 W a 44 W.....	115

Figura 52 – Variação da porosidade aparente das amostras em função da velocidade de varredura para as potências do laser de: (a) 7 W, (b) 13 W, (c) 23 W, (d) 34 W, (e) 44 W, (f) 7 W a 44 W.....	117
Figura 53 – Variação da dureza Shore D, em função da velocidade de varredura para as potências do laser de: (a) 7 W, (b) 13 W, (c) 23 W, (d) 34 W, (e) 44 W, (f) 7 W a 44 W.....	118
Figura 54 – FTIR do pó de PVDF e amostras de PVDF 500 e 250.....	122
Figura 55 – TGA do pó de PVDF e amostras PVDF 500 e 250.....	123
Figura 56 – Micrografias das superfícies das amostras fabricadas por FLP-L.....	125
Figura 57 – Micrografias das seções transversais da amostra PVDF 500.....	126
Figura 58 – Micrografias das seções transversais da amostra PVDF 250.....	127
Figura 59 – Ensaio de tração, amostras PVDF 500 e 250.....	129
Figura 60 – Ensaio de tração: amostras com PVDF 500 e 250.....	130
Figura 61 – Variação da condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni, em função da concentração de anilina, com razão molar 3/1.....	132
Figura 62 – Variação da condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni, em função da concentração de anilina, com razão molar 1/1.....	133
Figura 63 – Variação da condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni em função da razão molar com concentração de 0,3 mol/L de anilina.....	134
Figura 64 – Variação da condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni em função da razão molar com concentração de 0,1 mol/L de anilina.....	135
Figura 65 – Configurações geométricas das amostras fabricadas por FLP-L.....	137
Figura 66 – Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies das amostras de PVDF/PAni com as diferentes configurações geométricas (G1, G2 e G3). .....	138
Figura 67 – Micrografias, obtidas por MEV, das seções transversais das amostras PVDF/PAni com as diferentes configurações geométricas (G1, G2 e G3).....	140
Figura 68 – Micrografias obtidas por MEV da superfície e seção transversal da amostra PVDF/PAni 250_3/1.....	143
Figura 69 – Condutividade das amostras PVDF/PAni com diferentes configurações geométricas (G1, G2 e G3). .....	145
Figura 70 – Variação da condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni em função do tempo de reação.....	146
Figura 71 – Curvas de resposta sensorial na presença de hidróxido de amônio....	148
Figura 72 – FTIR das amostras revestidas com PAni.....	152

Figura 73 – TGA das amostras PVDF/PAni .....	154
Figura 74 – Ensaio de tração das amostras PVDF/PAni 500_3/1 e PVDF/PAni 250_3/1 .....	155
Figura 75 – Gráfico de barras dos ensaios de tração das amostras PVDF/PAni ....	156
Figura 76 – Micrografia 200X tratada pelo ImageJ, para a obtenção dos dados (a) Obtida no <i>Threshold</i> , (b) Obtida no <i>Outlines</i> .....	176
Figura 77 – Curva do FTIR do PVDF com número de banda 4000 a 450cm <sup>-1</sup> .....	179
Figura 78 – Imagens de aparição de chama no leito no decorrer da fabricação.....	180
Figura 79 – Resultados da análise da densidade da partícula do PVDF .....	181
Figura 80 – Curvas DSC amostra PVDF 500.....	182
Figura 81 – Curvas DSC amostra PVDF 250.....	182
Figura 82 – Duas formulações em função de cada geometria, (a) PVDF/PAni 500_3/1, (b) PVDF/PAni 500_1/2.....	183
Figura 83 – (a) estabilidade corrente em amostra PVDF/PAni 500_3/1, (b) não estabilidade corrente em amostra PVDF/PAni 500_1/2 .....	184
Figura 84 – Amostra PVDF 500 .....	184
Figura 85 – Curvas DSC amostra PVDF/PAni 500_1/2 .....	185
Figura 86 – Curvas DSC amostra PVDF/PAni 500_3/1 .....	185
Figura 87 – Curvas DSC amostra PVDF/PAni 250_3/1 .....	186
Figura 88 – Propriedades reológicas do PVDF 11010 de acordo com o fabricante	188
Figura 89 – Valor do índice de fluidez (MFI) do PVDF 11010 de acordo com fabricante .....	188
Figura 90 – Curva TGA disponibilizada pelo <i>Datasheet</i> do fabricante, curva de cor verde representa o PVDF 11010.....	189

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação dos processos de MA de acordo com ISO/ASTM .....	30
Quadro 2 – Principais estados de oxidação da PANi.....	67
Quadro 3 – Especificação das geometrias dos corpos de prova.....	77
Quadro 4 – Modelo 3D do suporte para revestimento fabricado por FFF .....	81
Quadro 5 – Modelo 3D das diferentes configurações geométricas .....	81
Quadro 6 – Modelo 3D e dimensões da base para identificação de amostras .....	88
Quadro 7 – Modelo 3D do suporte de amostras para resposta sensorial .....	93
Quadro 8 – Análise das amostras fabricadas por FLP-L.....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de fabricação nas partículas de pós fluorados.....	61
Tabela 2 – Principais propriedades do PVDF.....	72
Tabela 3 – Parâmetros de fabricação escolhidos após estudo preliminar .....	74
Tabela 4 – Características do equipamento FLP-L .....	76
Tabela 5 – Razão Molar, concentração monômero e tempo reação.....	78
Tabela 6 – Resultados da forma das partículas de PVDF.....	97
Tabela 7 – Valores de Índice de Carr e fator Hausner .....	97
Tabela 8 – Especificações do Índice de Carr e Fator de Hausner .....	98
Tabela 9 – Valores obtidos na distribuição e tamanho de partículas .....	99
Tabela 10 – Bandas características do PVDF .....	101
Tabela 11 – Grau de cristalinidade do pó de PVDF .....	104
Tabela 12 – Parâmetros das amostras selecionadas.....	120
Tabela 13 – Temperaturas de fusão e cristalização das amostras fabricadas por FLP-L .....	123
Tabela 14 – Graus de cristalização das amostras fabricadas por FLP-L .....	124
Tabela 15 – Resultados ensaios de tração amostras fabricadas por FLP-L .....	129
Tabela 16 – Condutividade elétrica das amostras de PVDF/PAni obtidas pela polimerização com diferentes concentrações de anilina (Ani) e razão molar de agente oxidante e Ani.....	131
Tabela 17 – Formulações selecionadas para produção das amostras de PVDF/PAni .....	136
Tabela 18 – Dimensões aproximadas do revestimento das amostras PVDF/PAni .	142
Tabela 19 – Condutividades elétricas amostras com diferentes estruturas .....	145
Tabela 20 – Valores de resposta sensorial das amostras PVDF/PAni em contacto com gás NH <sub>4</sub> OH.....	149
Tabela 21 – Tempos de resposta e recuperação das amostras PVDF/PAni 500_3/1 com G3.....	150
Tabela 22 – Resultados dos ensaios de tração das amostras PVDF/PAni .....	155
Tabela 23 – Temperaturas de fusão e cristalização das amostras PVDF/PAni e PVDF .....	157
Tabela 24 – Grau de cristalinidade amostras PVDF/PANI e PVDF.....	157

Tabela 25 – Dados obtidos pelo software ImageJ, com a ferramenta análise de partículas.....	176
Tabela 26 – Massas das amostras sem revestimento e com revestimento .....	187



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	Tridimensional
ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
An	Número de Andrew
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAD	Desenho Assistido por Computador
<i>CJP</i>	<i>ColorJet Printing</i>
<i>CLIP</i>	<i>Continuous Liquid Interface Production</i>
DMD	Deposição Direta de Metal
DMLS	Sinterização Direta de Metais a Laser
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTM	<i>Desktop Manufacturing Corporation</i>
EBM	Fusão por Feixe de Elétrons
ED	Densidade de Energia
EMC	Departamento de Engenharia Mecânica
EOS	<i>Electro Optical Systems</i>
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i>
FLP-L	Fusão em leito de pó à laser
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
GPMA	Grupo de Pesquisa em Polímeros e Manufatura Aditiva
<i>L-PBF</i>	<i>Laser Powder Bed Fusion</i>
ISO	Organização Internacional para Padronização
LABMAT	Laboratório de Materiais
LEBm	Laboratório de Engenharia Biomecânica
<i>LENS</i>	<i>Laser Engineered net Shaping</i>
LOM	Manufatura de Objeto por Laminação
LPM	Laboratório de Propriedades Mecânicas
MA	Manufatura Aditiva
MT	Manufatura Tradicional
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Múltiplas Paredes
NFC	Negro de Fumo Condutor
NIMMA	Núcleo de Inovação em Moldagem e Manufatura Aditiva

PA 11	Poliamida 11
PA 12	Poliamida 12
PAni	Polianilina
PBT	Tereftalato de Polibutileno
PC	Policarbonato
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEEK	Poliéter-Éter-Cetona
PICs	Polímeros intrinsecamente condutores
PMMA	Polimetil-Metacrilato
POLICOM	Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PSS	Poli (ácido estireno sulfônico)
PVC	Poli (cloreto de vinila)
PVDF	Poli (Fluoreto de Vinilideno)
PZT	Cerâmica Piezoelétrica Titânio-Zirconato de Chumbo
RP	Prototipagem Rápida
SDL	<i>Selective Deposition Lamination</i>
SL	<i>Stereolithography</i>
SLM	Fusão Seletiva a Laser
SLS	Sinterização Seletiva a Laser
STL	<i>Standard Triangle Language</i>
TPU	Poliuretano Termoplástico
TGA	Análise Termogravimétrica
VITROCER	Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Fase cristalina alfa
$\beta$	Fase cristalina beta
$\gamma$	Fase cristalina gama
$\delta$	Fase cristalina delta
$\acute{\omega}$	Deformação angular
$\omega$	Vibração
$r$	Balanço
$V_a$	Estiramento assimétrico
$V_s$	Estiramento simétrico
$\phi$	Fração em massa do PVDF na mistura
$\eta_0$	Viscosidade de cisalhamento zero
$\Delta H_m^0$	Entalpia de fusão do PVDF perfeitamente cristalino
$\Delta H_m$	Entalpia de fusão da amostra
$\rho$	Resistividade elétrica
$\sigma$	Condutividade elétrica
$I$	Corrente elétrica
$U$	Tensão elétrica
$R$	Resistencia elétrica
$\Omega$	Ohm

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>24</b>
1.1	OBJETIVOS .....	27
1.1.1	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>27</b>
1.1.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b> .....	<b>28</b>
2.1	MANUFATURA ADITIVA .....	28
2.2	FUSÃO EM LEITO DE PÓ À LASER (FLP-L): CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	33
2.2.1	<b>Etapas do processo de fusão em leito de pó à laser (FLP-L)</b> .....	<b>37</b>
2.2.2	<b>Parâmetros de influência no processo de FLP-L</b> .....	<b>39</b>
2.3	PROPRIEDADES DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA FLP-L .....	43
2.3.1	<b>Propriedades térmicas</b> .....	<b>44</b>
2.3.2	<b>Propriedades reológicas</b> .....	<b>47</b>
2.3.3	<b>Propriedades ópticas</b> .....	<b>48</b>
2.3.4	<b>Propriedades da partícula</b> .....	<b>49</b>
2.3.5	<b>Propriedades do Pó</b> .....	<b>51</b>
2.4	MATERIAS PARA O PROCESSAMENTO POR FLP-L .....	54
2.5	POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF): CARACTERÍSTICAS E PERSPECTIVAS.....	57
2.6	SENSORES DE GÁS.....	61
2.6.1	<b>Sensores químicos de gás</b> .....	<b>62</b>
2.6.2	<b>Sensores de gás sensíveis para Amônia</b> .....	<b>64</b>
2.6.3	<b>Gases e interações com superfícies</b> .....	<b>65</b>
2.7	POLIANILINA (PANI): CARACTERÍSTICAS E PERSPECTIVAS .....	66
2.7.1	<b>Interação da Polianilina com Amônia</b> .....	<b>68</b>
2.8	PVDF E PANI: MATERIAIS UTILIZADOS EM SENSORES DE GÁS PARA DETECÇÃO DE AMÔNIA .....	69
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>71</b>
3.1	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS .....	71
3.1.1	<b>Etapa 1: Avaliação das partículas de pó de PVDF</b> .....	<b>72</b>
3.1.1.1	<i>Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)</i> .....	72
3.1.2	<b>Etapa 2: Determinação dos parâmetros de fabricação do PVDF</b> .....	<b>73</b>

3.1.2.1	<i>Equipamento de FLP-L para fabricação das amostras</i> .....	75
3.1.2.2	<i>Dimensões e modelos dos corpos de prova fabricados por FLP-L</i> .....	76
<b>3.1.3</b>	<b>Etapa 3: Determinação da razão molar e concentração de monômero para revestimentos das amostras porosas fabricadas por FLP-L</b> .....	<b>77</b>
3.1.3.1	<i>Polimerização oxidativa in situ do monômero na presença das amostras fabricadas por FLP-L</i> .....	79
<b>3.1.4</b>	<b>Etapa 4: Revestimento com PANi das amostras fabricadas por FLP-L com diferentes configurações geométricas</b> .....	<b>81</b>
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	82
3.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	82
3.2.2	Escoabilidade das partículas de pó de PVDF .....	83
3.2.3	Análise de distribuição e tamanho de partículas .....	84
3.2.4	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	85
3.2.5	Análise termogravimétrica (TGA) .....	85
3.2.6	Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	85
3.2.7	Porosidade .....	86
3.2.8	Ensaio de Dureza .....	89
3.2.9	Condutividade Elétrica .....	89
3.2.10	Ensaio mecânico .....	90
3.2.11	Resposta sensorial na presença de hidróxido de amônio .....	91
3.2.11.1	<i>Dispositivo de medição sensorial</i> .....	91
3.2.11.2	<i>Medição da resposta sensorial</i> .....	94
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>95</b>
4.1	ETAPA 1: AVALIAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE PÓ DE PVDF .....	95
4.1.1	Etapa 1: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	95
4.1.2	Etapa 1: Escoabilidade das partículas de pó de PVDF .....	97
4.1.3	Etapa 1: Análise de distribuição e tamanho de partículas .....	98
4.1.4	Etapa 1: Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	100
4.1.5	Etapa 1: Análise termogravimétrica (TGA) .....	101
4.1.6	Etapa 1: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	102
4.2	ETAPA 2: DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE FABRICAÇÃO ...	105
4.2.1	Etapa 2: Determinação dos parâmetros de fabricação do PVDF .....	105
4.2.2	Etapa 2: Análise da porosidade das amostras .....	114
4.2.2.1	<i>Método da porosidade teórica por densidades</i> .....	114

4.2.2.2	<i>Método da porosidade aparente baseada no princípio de Arquimedes ....</i>	116
4.2.3	<b>Etapa 2: Ensaio de Dureza .....</b>	<b>118</b>
4.2.4	<b>Etapa 2: Seleção das amostras.....</b>	<b>120</b>
4.2.5	<b>Etapa 2: Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....</b>	<b>121</b>
4.2.6	<b>Etapa 2: Análise termogravimétrica (TGA) .....</b>	<b>122</b>
4.2.7	<b>Etapa 2: Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....</b>	<b>123</b>
4.2.8	<b>Etapa 2: Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>125</b>
4.2.9	<b>Etapa 2: Ensaio mecânicos .....</b>	<b>129</b>
4.3	<b>ETAPA 3: DETERMINAÇÃO DA RAZÃO MOLAR E CONCENTRAÇÃO DE MONÔMERO PARA REVESTIMENTO DAS AMOSTRAS FABRICADAS POR FLP-L .....</b>	<b>131</b>
4.3.1	<b>Etapa 3: Condutividade elétrica das amostras.....</b>	<b>131</b>
4.4	<b>ETAPA 4: REVESTIMENTO COM PANI DAS AMOSTRAS FABRICADAS POR FLP-L COM DIFERENTES CONFIGURAÇÕES GEOMÉTRICAS .....</b>	<b>136</b>
4.4.1	<b>Etapa 4: Microscopia eletrônica de varredura das amostras PVDF/PAni .....</b>	<b>137</b>
4.4.2	<b>Etapa 4: Condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni .....</b>	<b>144</b>
4.4.3	<b>Etapa 4: Resposta sensorial na presença de hidróxido de amônio ...</b>	<b>147</b>
4.4.4	<b>Etapa 4: Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....</b>	<b>152</b>
4.4.5	<b>Etapa 2: Análise termogravimétrica (TGA) .....</b>	<b>153</b>
4.4.6	<b>Etapa 2: Ensaio mecânicos .....</b>	<b>155</b>
4.4.7	<b>Etapa 4: Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....</b>	<b>156</b>
5	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>159</b>
5.1	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>160</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>162</b>
	<b>APÊNDICE A – DADOS OBTIDOS PELO SOFTWARE IMAGEJ, PARA CÁLCULO DA <math>C_{CIR}</math>, <math>A_R</math>, <math>R_{EDON}</math> E <math>S_{SOL}</math>, A PARTIR DA MICROGRAFIA 200X .....</b>	<b>176</b>
	<b>APÊNDICE B – CURVAS COMPLETAS DO FTIR .....</b>	<b>179</b>
	<b>APÊNDICE C – IMAGENS DE AMOSTRAS EM COMBUSTÃO .....</b>	<b>180</b>
	<b>APÊNDICE D – REPORTE DA ANÁLISE DA DENSIDADE DA PARTÍCULA .....</b>	<b>181</b>
	<b>APÊNDICE E – CURVAS DSC AMOSTRAS PVDF 500 E PVDF250.....</b>	<b>182</b>

APÊNDICE F – COMPARATIVO DA SENSIBILIDADE ENTRE AS DUAS COMBINAÇÕES EM FUNÇÃO DAS TRÊS GEOMETRIAS .....	183
APÊNDICE G – ESTABILIDADE, NÃO ESTABILIDADE DA CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO E AMOSTRA PVDF 500 SEM REVESTIMENTO .....	184
APÊNDICE H – CURVAS DSC AMOSTRAS REVESTIDAS .....	185
APÊNDICE I – MASSAS DAS AMOSTRAS SEM REVESTIMENTO E COM REVESTIMENTO.....	187
ANEXO A – PROPRIEDADES REOLÓGICAS E VALORES DO ÍNDICE DE FLUIDEZ DO PVDF .....	188
ANEXO B – CURVA TGA FORNECIDA PELO <i>DATASHEET</i> DO FABRICANTE.....	189

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A Manufatura Aditiva (MA), conhecida popularmente como Impressão 3D, é uma tecnologia inovadora e emergente que se baseia na construção de objetos físicos a partir de dados de modelos em 3D pela adição sucessiva de camadas. Essa tecnologia tem despertado grande interesse nos setores acadêmico e industrial, devido ao seu potencial de fabricar peças com geometrias complexas, utilizando uma diversidade de materiais (PRAVEENA *et al.*, 2022). Dentre os diversos processos de MA, os que empregam a técnica de fusão em leito de pó à laser (FLP-L) ganham destaque, por permitir a possibilidade de fabricação de uma ampla variedade de componentes geometricamente complexos, constituídos de peças densas ou porosas, a partir de materiais particulados poliméricos, metálicos, cerâmicos e compósitos (GIBSON *et al.*, 2021). Outra vantagem atribuída a essa técnica é a liberdade de projeto e a possibilidade de controlar a composição e a microestrutura do componente fabricado em função das necessidades de sua aplicação (SILVA, 2017).

Apesar dessas vantagens, o processamento de materiais poliméricos por FLP-L é considerado complexo, a começar pela dificuldade para formar leitos de pó suficientemente densos e homogêneos, seguido pelo processamento a laser capaz de assegurar a coalescência das partículas, com o propósito de fabricar os componentes com microestrutura controlada (VETTERLI, 2019). Possivelmente, por essa razão, aproximadamente 95% dos materiais poliméricos comercializados são baseados em poliamidas (PA 12 e PA 11) e compósitos com matriz polimérica de poliamidas (SCHMID, 2018).

Diante desse cenário, cresce o interesse de muitos pesquisadores na investigação de outros materiais poliméricos que possam ser processados por FLP-L, visando novas aplicações da tecnologia. Entre as diversas possibilidades de materiais poliméricos que têm sido investigados, além das poliamidas, destacam-se o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), poli(metacrilato de metila) (PMMA), policarbonato (PC), poliestireno (PS), poliuretano termoplástico (TPU), acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e poli(éter-éter-cetona)(PEEK) (GAN *et al.*, 2020; SHI *et al.*, 2018).

Um material polimérico que tem despertado grande interesse industrial é o poli(fluoreto de vinilideno)(PVDF), devido, principalmente, às suas características



piezoelétricas, juntamente com excelentes propriedades químicas e mecânicas (MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014; MERLINI, 2014). Embora suas características sejam vantajosas, são escassas as pesquisas que investigam o processamento desse material específico através da técnica FLP-L, destacando a falta de conhecimento em relação às propriedades desse material particulado e dos parâmetros de fabricação necessários para obtenção de peças. Alguns autores, como Guaricela (2017) e Yang *et al.* (2021), avaliaram o PVDF e compósitos desses por FLP-L, com o intuito de estudar as propriedades elétricas e piezoelétricas. Inclusive, no ano 2019, foi registrado uma patente em relação às recomendações de parâmetros de fabricação para polímeros termoplásticos fluorados (BIZET; LE BOTERFF, 2019). Esses trabalhos revelaram a dificuldade de escoamento das partículas para formação do leito de pó, bem como, foi observada a obtenção de peças com microestrutura porosa e com partículas susceptíveis à degradação, devido, possivelmente, ao formato irregular das suas partículas, obtidas por moagem criogênica, e a suas propriedades térmicas.

De acordo com Gan *et al.* (2020), a maioria dos pós poliméricos utilizados em FLP-L não atendem determinados requisitos funcionais dos materiais para aplicações que requeiram, por exemplo, condutividade elétrica, magnetismo, propriedades mecânicas e biomédicas. Em vista disso, tem crescido o interesse por pesquisas com foco em duas vertentes: (a) no desenvolvimento de compósitos poliméricos e (b) no emprego de técnicas de revestimento de peças poliméricas porosas fabricadas por FLP-L.

Uma aplicação inovadora no contexto do emprego de técnicas de revestimento, tema proposto nesta tese, é a fabricação de componentes destinados a aplicações que demandam a detecção de propriedades por meio de dispositivos conhecidos como sensores de gás. Esses são amplamente utilizados para detecção de gases perigosos que afetam a saúde humana e o meio ambiente. No caso do gás de amônia, por exemplo, inalá-lo pode desencadear doenças potencialmente fatais devido às suas propriedades altamente tóxicas e corrosivas para a pele, olhos e pulmões.

O desempenho dos sensores de gás é avaliado, principalmente, em relação a sua sensibilidade, estabilidade, tempo de resposta e reversibilidade, variáveis que estão diretamente associadas às propriedades dos materiais utilizados, como o

material sensível (SUMAN, 2012). A sensibilidade de um sensor de gás é diretamente dependente da superfície de detecção específica, quanto maior a área de detecção, mais sensibilidade o sensor apresenta (SOUZA, 2015).

Existem uma variedade de materiais empregados na fabricação de sensores, incluindo polímeros intrinsecamente condutores (PICs) e compostos orgânicos-inorgânicos (MANZO JAIME, 2020). No que diz respeito aos PICs, eles possuem uma notável vantagem sobre os demais, pois permitem a operação em temperatura ambiente e, de acordo com Maiolo *et al.* (2013), o uso de materiais flexíveis e porosos contribuem para superar as restrições estruturais dos sensores.

A polianilina (PAni) é um dos PICs e é amplamente utilizada para aplicações de sensores de gás de amônia, devido a sua sensibilidade, custo, facilidade de síntese, estabilidade química, variação de condutividade elétrica de acordo com o pH do meio e tempos de resposta menores em comparação aos outros PICs, por exemplo, o polipirrol. A polianilina (PAni), após ser dopada com ácidos e agentes oxidantes, muda sua condutividade elétrica e coloração em temperatura ambiente, o que permite intercalar o seu comportamento entre condutor e isolante. Contudo, sua condutividade é reduzida quando exposta ao gás amônia, sendo notável a reversibilidade desse efeito de condutividade quando o gás se volatiliza (MARTINS, 2021). De acordo com Talwar, Singh e Singh (2014), a PAni é considerada um polímero promissor, sendo muito usada em sensores de gás, no entanto, sua cadeia polimérica apresenta uma rigidez bastante elevada devido à alta aromaticidade. Por esse motivo, a PAni é utilizada com outros polímeros, podendo ser incorporada por polimerização oxidativa *in situ* ou por outros métodos.

Considerando que o processamento do PVDF por FLP-L permite que se obtenham peças com uma determinada porosidade, e a sensibilidade de um sensor de gás é fortemente afetada pela área de superfície específica de detecção, uma hipótese a ser investigada é o desenvolvimento de geometrias porosas que gerem uma maior superfície de detecção, com a possibilidade de preencher esses espaços (poros) com revestimento de polianilina por intermédio da polimerização oxidativa *in situ* da anilina. A capacidade de resposta na detecção de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) dessas geometrias porosas de PVDF/PAni pode ser avaliada pela mudança do valor da resistência elétrica em contato com o gás.

Na revisão da literatura, não foram encontrados estudos que utilizem a técnica de fusão em leito de pó a laser (FLP-L) para produzir corpos porosos de PVDF com revestimento de polianilina (PAni) através de polimerização oxidativa *in situ*, especialmente, voltados para sensores de gás de amônia. Diante dessa lacuna no conhecimento, esta pesquisa representa uma inovação notável, pois, não apenas amplia o alcance da tecnologia FLP-L para novas áreas de aplicação, mas, também, introduz alternativas revolucionárias no desenvolvimento de elementos sensíveis para a detecção de gás de amônia. Esse é um avanço significativo que destaca a originalidade, ineditismo e o potencial impacto desta pesquisa no cenário científico.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar geometrias porosas obtidas por fusão em leito de pó à laser do Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e posterior revestimento com Polianilina (PAni), para uso em sensores de gás de amônia.

### 1.1.2 Objetivos específicos

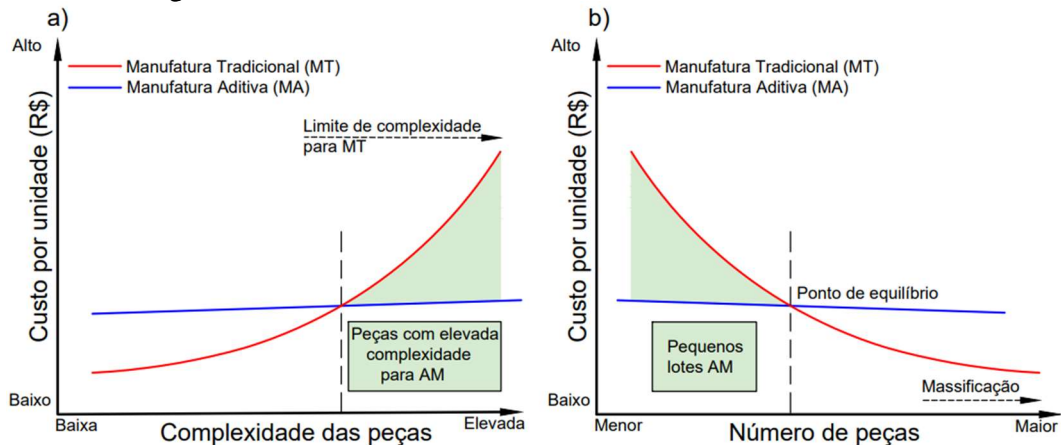
- Avaliar a viabilidade de utilização das partículas de pó de PVDF para uso no processo de FLP-L;
- Investigar a influência de parâmetros de fabricação na obtenção de amostras porosas de PVDF obtidas por FLP-L;
- Avaliar o efeito das condições de polimerização *in situ* da PAni na qualidade do revestimento e condutividade elétrica de amostras porosas fabricadas por FLP-L;
- Avaliar a resposta de diferentes geometrias de amostras porosas impressas de PVDF/PAni frente ao gás de amônio.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 MANUFATURA ADITIVA

A Manufatura Aditiva (MA), do inglês *Additive Manufacturing*, ou popularmente conhecida com impressão 3D (tridimensional), é um termo padronizado que é utilizado para definir o conjunto de tecnologias que permitem a fabricação de objetos camada por camada, com dados adquiridos de uma representação geométrica computacional 3D (GIBSON *et al.*, 2021; VOLPATO; CARVALHO, 2017). Essas tecnologias se tornaram foco de atenção na indústria, no meio de pesquisadores de várias áreas e até mesmo para o público em geral (PRAVEENA *et al.*, 2022; RASIYA; SHUKLA; SARAN, 2021). Um dos motivos de sua popularidade é que ela oferece uma resposta rápida e de maior liberdade para o projeto e fabricação de objetos personalizados com geometrias complexas (GARDAN, 2020), além do baixo custo (principalmente para produções abaixo de 1000 itens) em relação às técnicas de manufatura tradicionais, como moldagem, conformação e usinagem, considerando os altos custos de moldes, ferramentas, fresamento e processos de lixamento (GONZÁLEZ HENRÍQUEZ; SARABIA VALLEJOS; RODRIGUEZ HERNANDEZ, 2019; KALSOOM; NESTERENKO; PAULL, 2018).

De acordo com Vetterli (2019), os processos de MA superam economicamente os de Manufatura Tradicional (MT), em relação ao alto grau de complexidade e na fabricação de lotes pequenos de peças. Conforme ilustrado na Figura 1(a), nos métodos tradicionais (linha vermelha), os custos por unidade aumentam significativamente à medida que o grau de complexidade geométrica é maior, chegando a atingir o limite da complexidade para MT, enquanto, na manufatura aditiva (linha azul), os custos permanecem com tendência quase constantes. Na Figura 1(b), nos métodos tradicionais, os custos por unidade são elevados para pequenas quantidades de peças, ao passo que, na MA, os custos por unidade são quase inalterados para um lote pequeno ou maior de peças fabricadas. Entretanto, para um número elevado de peças, a MT ainda é competitiva, inviabilizando a utilização da MA com propósitos de massificação (AMADO BECKER, 2016; PINKERTON, 2016).

Figura 1 – Método tradicional *versus* Manufatura Aditiva

Fonte: Adaptado de Becker (2016) e Vetterli,(2019).

De acordo com Praveena *et al.* (2022), o crescimento em potencial da MA também está relacionado à expiração das patentes, que outorga uma maior acessibilidade a novos usuários em setores como artes, joalheria, indústria alimentícia, laboratórios e escolas, além das áreas aeroespacial, automobilística, odontologia, médica, da construção, eletrônica, entre outros que já vêm beneficiando-se destas tecnologias (KHOSRAVANI *et al.*, 2020; VOLPATO; CARVALHO, 2017). Um exemplo dessa acessibilidade é o papel que a MA cumpriu na luta contra o recente surto de Covid-19; centenas de corporações de diversos países, em parceria com hospitais, universidades e institutos de pesquisa, contribuíram para a fabricação rápida de dispositivos preventivos, como máscaras e protetores faciais, além de respiradores, aparelhos de triagem do vírus, entre outros (RUPESH KUMAR *et al.*, 2022; TAREQ *et al.*, 2021).

De acordo com Yaragatti e Patnaik (2021), em dados fornecidos pelo relatório Wohlers Report 2020, o valor de mercado da MA, em relação a equipamentos, produtos, serviços e *softwares* seria de \$US 15,8 bilhões, com a previsão de atingir o valor de \$US 35,6 bilhões em 2024 (QIN *et al.*, 2022). Outro aspecto que favoreceria esse crescimento é o fato de a MA ser considerada uma tecnologia de fabricação sustentável, cujo potencial é de reduzir entre 130,5 até 525,5 milhões de toneladas do total de emissões de dióxido de carbono até 2025 (CHYR; DESIMONE, 2022; TAN; ZHU; ZHOU, 2020).

Inicialmente, as tecnologias de MA foram utilizadas para Prototipagem Rápida (RP). Com o crescimento tecnológico, principalmente de máquinas, materiais e

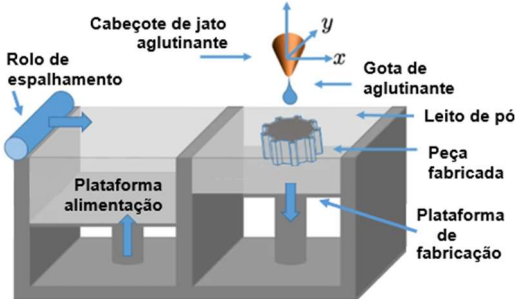
*design*, possibilitou-se a fabricação de peças funcionais e produtos de uso final, de forma que o termo RP não é considerado suficiente para representar a abrangência da MA (GIBSON *et al.*, 2021; YUAN *et al.*, 2019). Além disso, o termo Prototipagem Rápida também envolve tecnologias subtrativas, omitindo, assim, o princípio básico da abordagem aditiva, por esse motivo, o comitê técnico da ISO/ASTM se reuniu para aprovar uma nova terminologia a ser utilizada (DESHMUKH *et al.*, 2020a).

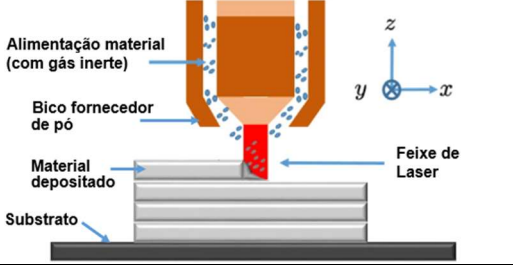
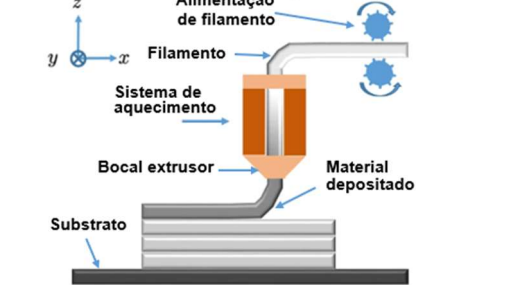
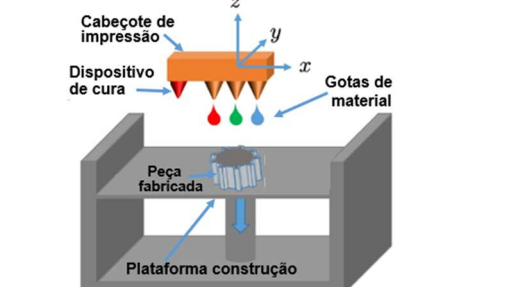
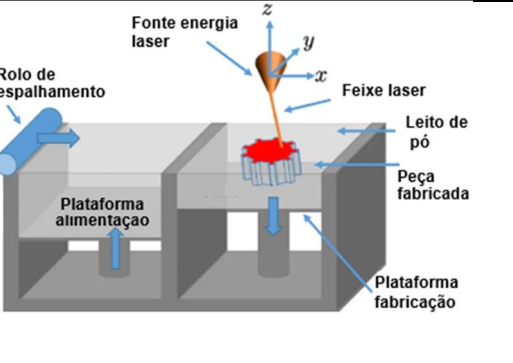
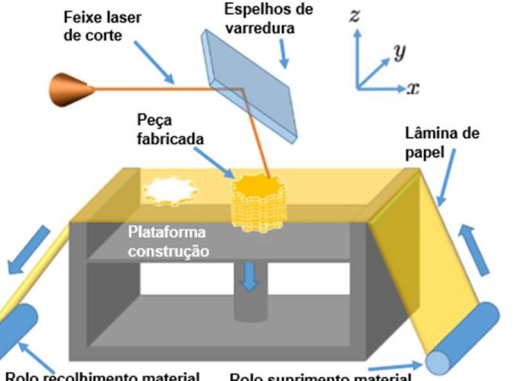
Segundo a norma ABNT NBR ISO/ASTM 52900 (2018, p. 1), a Manufatura Aditiva é um

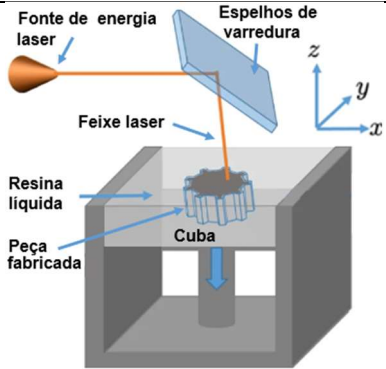
processo de união de materiais para obtenção de peças a partir de dados de modelos 3D, geralmente camada por camada, diferentemente das metodologias de manufatura subtrativa e formativa. Termos históricos: fabricação aditiva, processos aditivos, técnicas aditivas, manufatura por adição de camada, manufatura por camadas, fabricação sólida de forma livre e fabricação de forma livre.

Essa norma é uma adoção baseada em conteúdo técnico, estrutura e redação à ISO/ASTM 52900 (2015). Ela também classifica os diversos processos de MA em sete categorias, com base no princípio de consolidação de camada, conforme o Quadro 1, onde é apresentado um esquema ilustrativo do processo, uma breve descrição dos princípios de cada processo e algumas das tecnologias conhecidas dentro de cada categoria. Cada uma dessas tecnologias apresenta seus fundamentos, características, vantagens, limitações, fabricantes, desafios de fabricação e materiais específicos a serem usados. Nos trabalhos de Qin *et al.* (2022), Tan, Zhu, Zhou (2020) e Tofail *et al.* (2018), é apresentado um detalhamento das características inerentes para cada técnica.

Quadro 1 – Classificação dos processos de MA de acordo com ISO/ASTM

CATEGORIA/ ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO	DESCRIÇÃO DOS PRINCÍPIOS	ALGUMAS TECNOLOGIAS NA CATEGORIA
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Jateamento de aglutinante</p> 	<p>Um agente de ligação líquido é depositado seletivamente para unir materiais em pó</p>	<p>Impressão colorida por jato (ColorJet Printing – CJP), tecnologia da VoxelJet, tecnologia da ExOne, outros</p>

Deposição por energia direcionada		Energia térmica focada por laser é usada para unir materiais por fusão, à medida que estão sendo depositados	Forma final obtida com laser ( <i>laser engineered net shaping – LENS</i> ), deposição direta de metal por fusão, à medida que estão sendo depositados ( <i>direct metal deposition – DMD</i> ), revestimento a laser tridimensional ( <i>3D laser cladding</i> ), outros
Extrusão de material		Material é depositado seletivamente por meio de um bico extrusor ou orifício	Modelagem por fusão e deposição ( <i>fused deposition modeling – FDM</i> ), MakerBot, RepRap, Fab@Home, outros
Jateamento de material		Gotas de material de fabricação são depositadas seletivamente	PolyJet, impressão por múltiplos jatos ( <i>MultiJet printing – MJP</i> ), tecnologia da Solidscape, outros
Fusão em leito de pó		Energia térmica funde seletivamente regiões do leito de pó	Sinterização seletiva a laser ( <i>selective laser sintering – SLS</i> ), sinterização direta de metal a laser ( <i>direct metal laser sintering – DMLS</i> ), fusão seletiva a laser ( <i>selective laser melting – SLM</i> ), LaserCUSING, fusão por feixe de elétrons ( <i>electro beam melting – EBM</i> ), outros
Laminação de folha		Folhas de material são ligadas para formar uma peça	Manufatura laminar de objetos ( <i>laminated object manufacturing – LOM</i> ), tecnologia da Solido, deposição seletiva de laminados ( <i>selective deposition lamination – SDL</i> ), outros

Fotopolimerização em cuba		Fotopolímero líquido em uma cuba é curado seletivamente por polimerização ativada por luz	Estereolitografia ( <i>stereolithography – SL</i> ), produção contínua com interface líquida ( <i>continuous liquid interface production – CLIP</i> ), tecnologia da empresa Invision-TEC, outros
---------------------------	---	---	---

Fonte: Adaptado de De Pastre *et al.* (2022); ABNT NBR ISO/ASTM 52900 (2018); Volpato e Carvalho (2017).

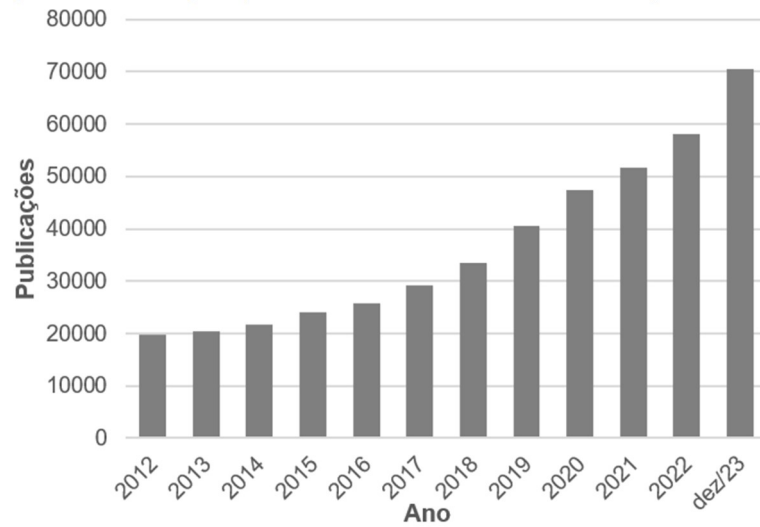
Conforme Chyr e DeSimone (2022), atualmente, existe uma variedade de materiais utilizados para MA, por exemplo: polímeros, metais, cerâmicas, nanomateriais, compósitos, hidrogéis, produtos farmacêuticos e materiais biológicos (células e tecido). Contudo, os materiais poliméricos continuam sendo os mais utilizados nos processos de MA, devido à sua facilidade de impressão, tecnologia bem estabelecida, desempenho termodinâmico versátil e inércia química.

Comumente, os polímeros têm menor resistência do que os metais, assim como, menor densidade e maior deformação por falha, no entanto, por apresentar menor custo e facilidade de manufatura com projetos complexos, apresentam várias vantagens em diversas aplicações (DIZON *et al.*, 2018). De acordo com Tofail *et al.* (2018), nos processos de MA, o material depositado para formação de camadas precisa estar em um estado fluídico. Dessa forma, os polímeros e compósitos poliméricos proporcionam maiores facilidades de processamento devido as suas temperaturas relativamente mais baixas do que metais e cerâmicas, proporcionando facilidade no escoamento.

Nesta última década, a MA se tornou de grande relevância para comunidade, conforme mostrado na Figura 2. Nela, é possível observar um número crescente de trabalhos de pesquisa, como artigos, revisões, artigos de conferência, patentes e livros publicados utilizando os polímeros como matéria prima, desde 2012 até 2023. As informações contidas nessa figura foram extraídas do banco de dados do “*Google Acadêmico*”, utilizando a palavra-chave “3D printing of polymers”.



Figura 2 – Artigos publicados na MA utilizando polímeros



Fonte: Banco de dados do “Google Acadêmico”.

De acordo com Chyr e Desimone (2022), as quatro modalidades principais de processos de MA que utilizam de polímeros são: extrusão de material, fotopolimerização em cuba, jateamento de aglutinante e fusão em leito de pó. Entre os processos de fusão em leito de pó, aqueles que empregam um laser como fonte de calor são categorizados em uma subclasse, fusão em leito de pó à laser (FLP-L). Essa tecnologia apresenta inúmeras vantagens sobre as outras técnicas mencionadas, em especial, a facilidade de processamento de novos tipos de polímeros/compósitos particulados, sem, muitas vezes, a necessidade de estruturas de suporte (YUAN *et al.*, 2019). Além disso, ela permite a fabricação de peças porosas, tornando-se interessante em aplicações com requisitos de elevada porosidade.

Atualmente, em virtude da crescente demanda por novos produtos que possam satisfazer as necessidades dos usuários, muitos materiais novos, como os nanomateriais, biomateriais, materiais inteligentes, entre outros, têm sido investigados na área de MA. Não obstante, ainda existem revisões limitadas de desenvolvimentos de novos materiais em aplicações na área de FLP-L (LEE; AN; CHUA, 2017).

## 2.2 FUSÃO EM LEITO DE PÓ À LASER (FLP-L): CONSIDERAÇÕES GERAIS

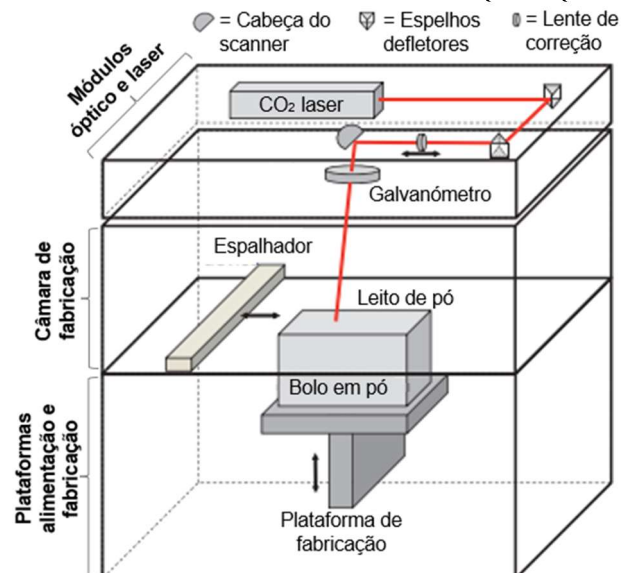
A fusão em leito de pó à laser (FLP-L) é uma tecnologia que, inicialmente, foi desenvolvida na Universidade do Texas por Carl Deckard, a qual registrou a primeira

patente em 1986 (DECKARD, 1989), sob o nome de Sinterização Seletiva a Laser (SLS), sendo a sua comercialização realizada pela corporação DTM (*Desktop Manufacturing Corporation*), a partir de 1992 (COOPER, 2001). No ano 2001, a DTM foi incorporada pela 3D Systems Inc. adquirindo todos os direitos da tecnologia.

Por outro lado, Hans Langer e Miguel Cabrera, na Alemanha e França, respectivamente, trabalharam em uma tecnologia similar ao de Carl Deckard, registrando a patente na Alemanha ao final de 1990. No ano de 1989, Hans J. Langer e Hans Steinbichler fundaram a Electro Optical Systems GmbH (EOS), disponibilizando sua comercialização a partir de 1995, com o nome de sinterização a laser (*Laser Sintering*) (SILVA, 2017).

Hoje em dia, as empresas 3D Systems e EOS são as líderes na fabricação de máquinas de FLP-L. No entanto, com a expiração de patentes dos primeiros equipamentos, outras empresas surgiram para desenvolver essa tecnologia, tal qual a empresa nacional no Brasil 'Alkimat Tecnologia'. Independente da empresa fornecedora, a estrutura básica de uma máquina de FLP-L é composta por três níveis (Figura 3): módulo óptico contendo o laser, câmara de fabricação e plataformas de alimentação do pó e fabricação (SCHMID, 2018).

Figura 3 – Estrutura básica de uma máquina por FLP-L



Fonte: Adaptado de Schmid (2018).

No módulo óptico constam: um gerador de laser, onde seu feixe se origina (o meio de origem do laser geralmente é CO<sub>2</sub> gasoso, com comprimento de onda de 10,6

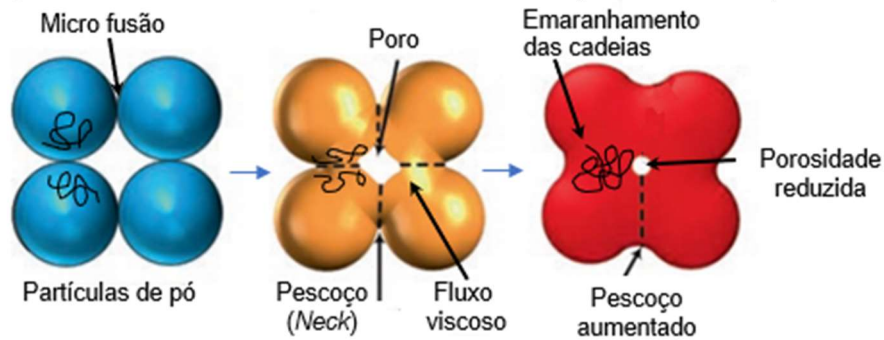
$\mu\text{m}$ ), um conjunto de dispositivos para direcionar o caminho do laser, passando por espelhos defletores, uma lente para mover, expandir ou diminuir o diâmetro do feixe laser e a cabeça do scanner, composta por espelhos de galvanômetro 2D que defletem o feixe de laser no plano XY da superfície do leito de pó, com a informação recebida do arquivo .stl e dos parâmetros de varredura programadas pelo usuário (VETTERLI, 2019). De acordo com Schmid (2018), os elementos ópticos devem estar livres de partículas de poeira para evitar perdas por dispersão da radiação, a qual afetam diretamente na qualidade das peças fabricadas.

A câmara de fabricação e plataformas de alimentação do pó são interligadas por meio da área de fabricação. A câmara de fabricação é composta por lâmpadas que aquecem por irradiação, entradas para injeção dos gases reativos ou inertes, como nitrogênio e argônio, e um sistema de espalhamento do material (pode ser um rolo ou uma lâmina). As plataformas de alimentação do pó, geralmente, são compostas por pistões com bases aquecidas, que visam criar uma distribuição homogênea da temperatura e alimentam, com pó, a plataforma de fabricação, na qual a peça será fabricada, e, finalmente, um depósito temporário, onde fica o excesso de material. Essas duas áreas são importantes no resultado satisfatório das peças fabricadas, portanto, a temperatura na câmara de fabricação e o espalhamento do pó devem ser controlados e regulados com precisão, a fim de evitar gradientes de temperatura indesejáveis, o que levam a distorções térmicas entre a camada previamente fundida e o pó depositado para a próxima camada (SCHMID, 2018).

De acordo com a norma ABNT NBR ISO/ASTM 52900 (2018, p. 10), o processo de FLP-L é “usado para produzir objetos a partir de materiais em pó, usando um ou mais lasers para se fundir ou coalescer seletivamente as partículas na superfície, camada sobre camada, em uma câmara fechada”.

De acordo com Narkis e Rosenzweig (1995) e mostrado na Figura 4, os fenômenos principais produzidos na coalescência de partículas de polímeros são: (i) micro fusão localizada (locais de contacto), (ii) crescimento dos contatos (pescoços), (iii) transporte de material por fluxo viscoso, (iv) emaranhamento entre as cadeias poliméricas de partículas adjacentes.

Figura 4 – Processo de coalescência das partículas do polímero

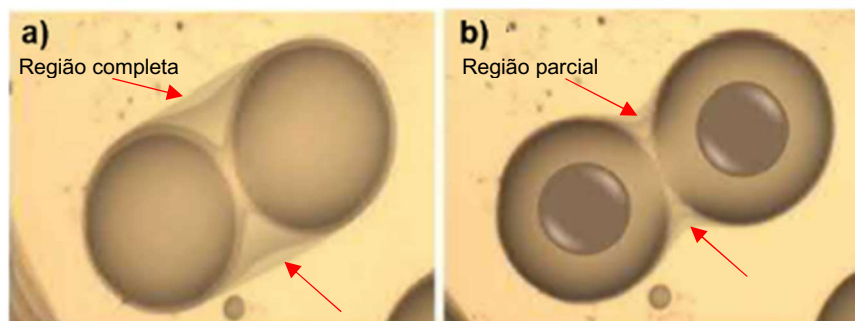


Fonte: Adaptado de Gibson *et al.* (2021).

No início do processo, as partículas de pó adjacentes recebem energia do feixe laser, fazendo com que suas moléculas se excitem, gerando movimentos de rotação e translação. Em todas as áreas de contato superficial se originam pontos de fusão, ocasionando a formação de *necks* (pescoços), que, à medida que o processo de coalescência evolui, terão seus contatos aumentados. Após a formação dos *necks*, predomina o mecanismo de transporte por fluxo viscoso, no qual, o índice de fluidez do material desempenha um papel fundamental, pois representa sua característica de escoamento. Finalmente, as cadeias poliméricas, no estado fundido, adquirem mobilidade e se emaranham com outras cadeias da partícula adjacente, garantindo a rigidez mecânica do *neck* após seu resfriamento (FENDRICH, 2016).

De acordo com Gan *et al.* (2020), no processo de FLP-L, a coalescência das partículas de pó em materiais poliméricos é um processo complexo, sendo possível observar dois principais comportamentos: (i) coalescência completa, (ii) coalescência parcial, conforme Figura 5.

Figura 5 – Processo de coalescência de partículas: (a) completo, (b) parcial

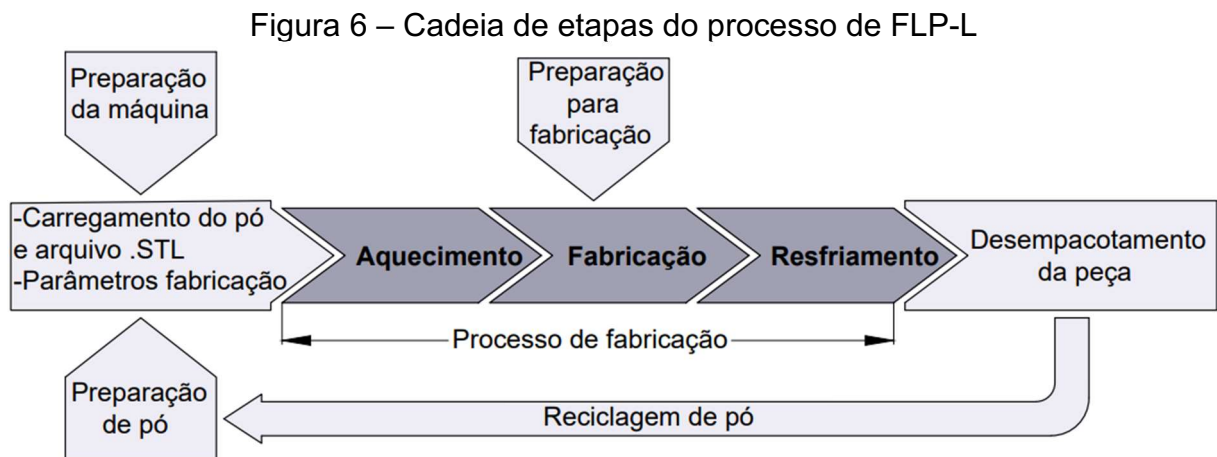


Fonte: Adaptado de GAN *et al.* (2020).

A Figura 5a é referente à transição completa de um polímero do estado sólido para o estado fundido, sob ação do laser, com uma coalescência completa e simultânea entre as partículas. Nesse caso, as peças obtidas são densas com elevada resistência mecânica e baixa porosidade. Um exemplo de materiais que é possível observar esse comportamento são as Poliamidas (BASSOLI; GATTO; IULIANO, 2012). Já a Figura 5b se refere ao aquecimento da camada externa das partículas poliméricas, a um estado fundido, sob ação do laser, causando uma coalescência incompleta entre as partículas. Neste caso a parte interna das partículas permanecem sólidas devido ao aquecimento insuficiente e as peças obtidas apresentam uma baixa resistência mecânica e porosidades elevadas, exemplo tipicamente observado no uso do material PS (YANG *et al.*, 2009).

### 2.2.1 Etapas do processo de fusão em leito de pó à laser (FLP-L)

O processo de FLP-L para fabricação de peças está dividido em várias etapas, conforme apresentado na Figura 6.

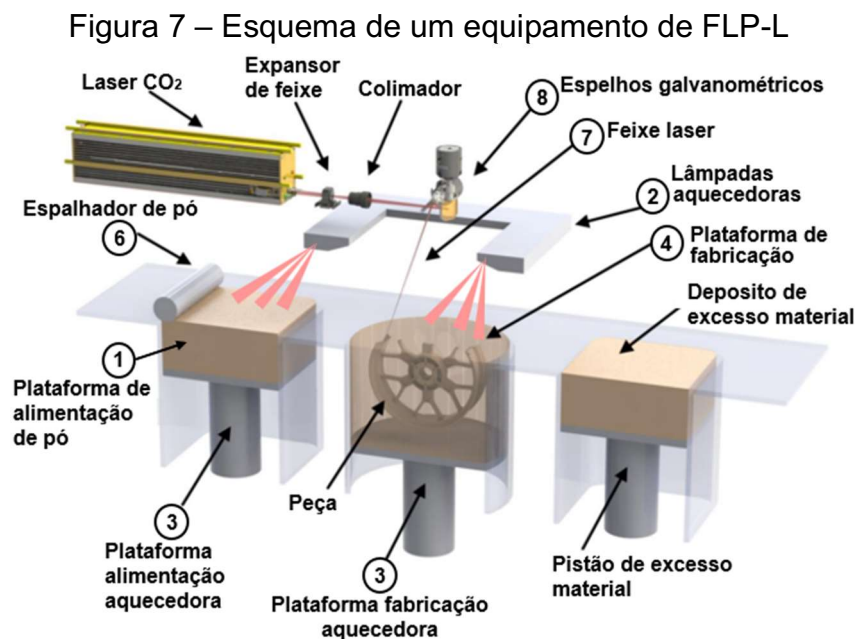


Fonte: Adaptado de Schmid (2018).

O processo se inicia com a criação, no CAD 3D, do objeto que se deseja fabricar, cujo modelo é salvo em um formato de arquivo .stl, considerado padrão pela maioria dos *softwares* de MA. O arquivo deve ser salvo no computador da máquina, onde o *software* é encarregado de realizar o fatiamento da peça e definir os parâmetros necessários para a sua fabricação e obtenção da peça final.

De acordo com Bourell *et al.* (2017) e Schmid (2018), em relação à preparação da matéria prima a ser utilizada, recomenda-se utilizar misturas na faixa de 30% a 50% de pó virgem e de 70% a 50% de pó reciclado. Utilizar proporções controladas de pó usado garante a reciclagem e economia financeira no processo, no entanto, proporções inadequadas pode ocasionar defeitos e empenamentos nas peças fabricadas, considerando que o pó usado apresenta diferentes propriedades térmicas se comparado ao pó virgem. O fabricante EOS de máquinas de FLP-L recomenda como boa prática uma relação 50% pó virgem/50% pó usado (SCHMID, 2018).

Em seguida, dá-se a preparação do equipamento (Figura 7), que começa com a adição do pó (ou misturas de pó) na plataforma de alimentação de pó (1). As lâmpadas aquecedoras por irradiação (2), junto com as plataformas aquecedoras (3), são ligadas até uma temperatura inferior àquela necessária para a coalescência das partículas de pó. Os valores das temperaturas dependerão das propriedades térmicas do material a ser processado. Nessa preparação, é importante garantir uma distribuição homogênea das partículas de pó pré-aquecidas sobre a plataforma de fabricação.



Fonte: Adaptado de Amado Becker (2016).

Após esse processo, a fabricação da peça começa com a deposição de uma fina camada de pó sob a plataforma de fabricação (4), seguida de um nivelamento de pó por meio de um dispositivo espalhador (6). Depois, o feixe de laser (7), é

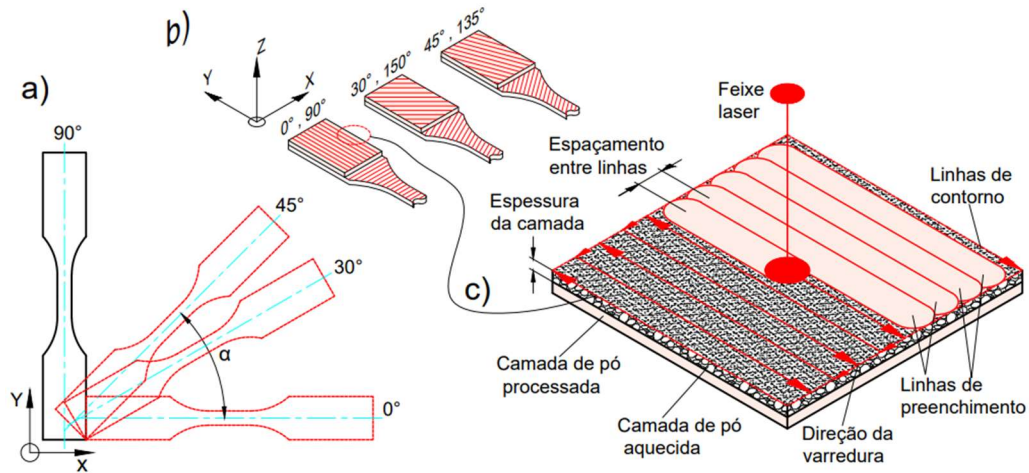
direcionado para a área de trabalho por um sistema de espelhos galvanométricos (8), percorrendo a trajetória predefinida no computador e fornecendo a energia térmica necessária para o processo de coalescência. Terminada a primeira camada, a plataforma de fabricação (4) desce um valor correspondente a uma camada de fabricação, sendo que, a plataforma de alimentação de pó (1) sobe e, novamente, o dispositivo espalhador (6) nivela uma nova camada de pó sobre a anterior, e assim, o processo se repete até finalizar todas as camadas e completar a fabricação da peça.

Finalmente, tem-se um volume de pó sobre a plataforma de fabricação que contém a peça fabricada, conhecido como “bolo”, o qual é deixado resfriar lentamente até a temperatura ambiente, para evitar a distorção térmica das peças (SILVA, 2017). A peça fabricada é retirada desse bolo em pó e, então, é realizada uma limpeza para remover as partículas de pó que aderem livremente à superfície.

### **2.2.2 Parâmetros de influência no processo de FLP-L**

No processo de FLP-L, existem alguns parâmetros de entrada que podem gerar grandes influências na geometria e propriedades mecânicas das peças fabricadas. A maior parte dos parâmetros são controláveis, como a temperatura no leito de pó, o tempo de exposição do feixe do laser, vazão do gás inerte, velocidade de espalhamento, velocidade de aquecimento do pó, potência do feixe laser, espaçamento entre linhas, espessura da camada, estratégia de varredura, localização e orientação da peça, entre outros. Por outro lado, fatores como gradiente de temperatura no leito de pó, densidade aparente do pó na plataforma de alimentação, grau de compactação e contrações no resfriamento são complexos de controlar. Na Figura 8, são mostrados, esquematicamente, alguns dos parâmetros do processo supracitados, a partir da qual se observa o deslocamento do feixe laser sobre a superfície do leito de pó.

Figura 8 – Principais parâmetros: (a) orientação, (b) estratégias de varredura com alternância de direção de 90°, (c) sobreposição do feixe laser no leito de pó



Fonte: Adaptado de (PILIPOVIĆ; BRAJLIH; DRSTVENŠEK, 2018; STOIA; LINUL; MARSAVINA, 2019).

A orientação se refere ao ângulo em referência ao plano (X, Y) no leito de pó, que será utilizado para fabricar a peça. Em relação às estratégias de varredura, existem diferentes trajetórias que podem ser programadas (dependendo do *software* do equipamento). A sobreposição do feixe laser, entende-se como um valor numérico entre duas linhas paralelas de preenchimento, nomeada como espaçamento entre linhas. As linhas de contorno dizem respeito ao caminho percorrido do feixe laser pelo perímetro da peça.

A espessura de camada está relacionada a um determinado valor numérico que vai descender a plataforma de fabricação para depositar o material em pó em cada ciclo do processo. De acordo com Goodridge e Ziegelmeier (2017), quanto menor a espessura de camada, melhor a qualidade do acabamento superficial e a precisão dimensional da peça, pela amenização do efeito degrau de escada e dos desvios dimensionais em Z (VOLPATO; LOPES DA SILVA, 2017), mas aumenta o tempo de fabricação. Por esse motivo, recomenda-se uma espessura de camada, aproximadamente, entre duas e três vezes o tamanho médio da partícula, a fim de garantir um espalhamento suficiente na área de fabricação e uma boa compactação no leito de pó.

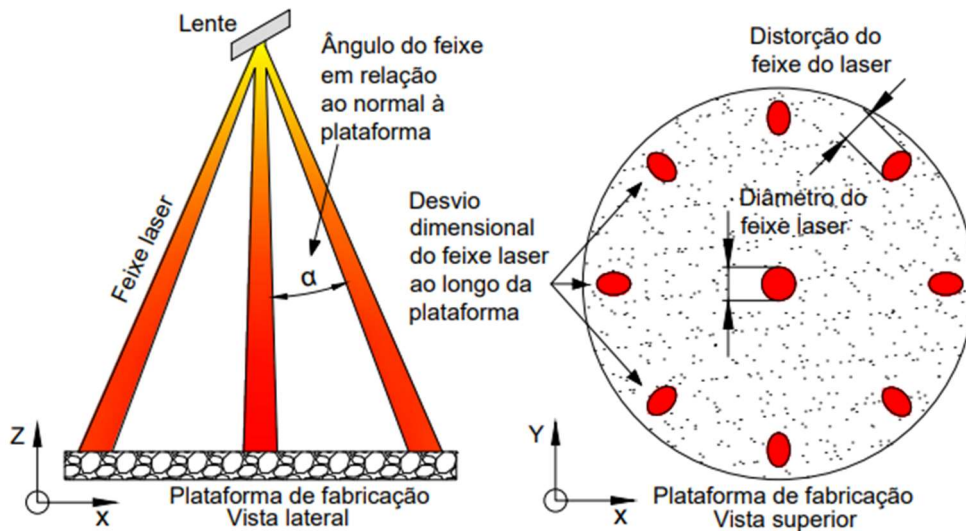
Em equipamentos comerciais, utilizam-se gases inertes como nitrogênio e argônio dentro da câmara de fabricação no processo de fabricação. Esse fluxo de gás inerte tem como objetivo manter um baixo nível de oxigênio dentro da câmara e inibir



a oxidação do material polimérico, preservando, dessa forma, a integridade das peças produzidas e evitando alterações de coloração, propriedades, empenamentos e distorções, assim como, o envelhecimento precoce do material não utilizado, que poderá ser reutilizado adequadamente (SILVA, 2017).

Outro elemento importante de se considerar é o posicionamento da peça na plataforma de fabricação, que influencia diretamente na sua precisão dimensional após ser fabricada. Na Figura 9, é mostrada esquematicamente a variação no diâmetro do feixe laser ao longo da plataforma à medida que este se afasta do centro da plataforma.

Figura 9 – Desvio dimensional do feixe laser em função do seu ângulo



Fonte: Adaptado de Volpato e Lopes da Silva (2017).

De acordo com Schmid (2018), o feixe laser também representa uma fonte de calor para as partículas pré-aquecidas, no entanto, a função principal é fornecer a quantidade de energia necessária e suficiente para formar uma coalescência completa das partículas de pó. Essa quantidade de energia fornecida pelo feixe laser no processo de FLP-L é descrita pelo número de Andrew ( $An$ )<sup>1</sup> (NELSON, 1993) dado pela Equação 1:

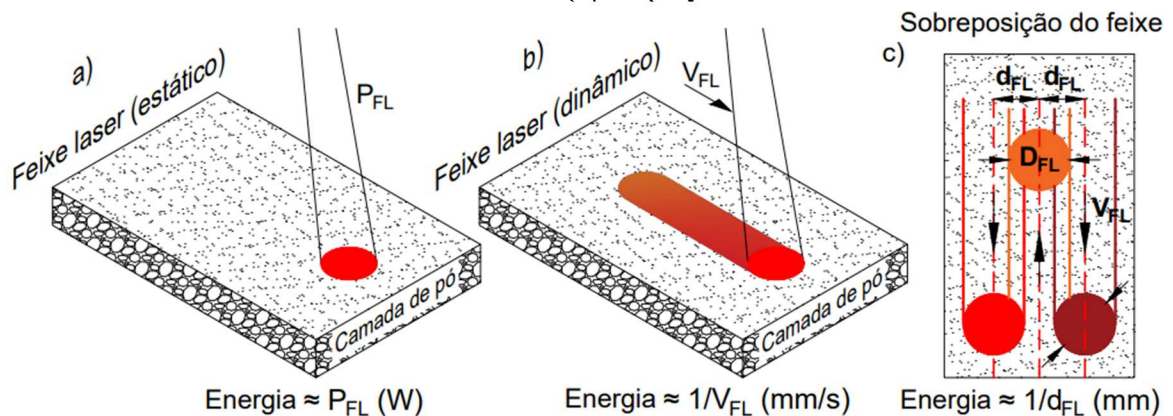
$$An = \frac{P_{FL}}{V_{FL} \times d_{FL}} \left( \frac{J}{mm^2} \right) \quad (1)$$

<sup>1</sup> O número de Andrew também é conhecido como densidade de energia, portanto, neste trabalho, será utilizado o termo ED.

Onde,  $P_{FL}$  é a potência do laser em W (J/s),  $V_{FL}$  é a velocidade de varredura em mm/s e  $d_{FL}$  é o espaçamento entre linhas em mm.

A potência do laser ( $P_{FL}$ ) é correlacionada à quantidade de energia instantânea do feixe do laser, direcionada para a superfície do leito (Figura 10a), e a velocidade de varredura ( $V_{FL}$ ) ao tempo no qual essa energia permanece sobre o leito de pó (figura 10b). Já o espaçamento entre linhas ( $d_{FL}$ ) se trata da distância entre dois vetores vizinhos e paralelos no deslocamento do feixe do laser (Figura 10c), ressaltando que esse valor sempre deve ser menor ou igual ao diâmetro do feixe laser ( $D_{FL}$ ), para evitar áreas sem incidência do laser (SILVA, 2017). Alguns pesquisadores também utilizam a espessura de camada (mm) no denominador da Equação 1 para calcular o ED, com intuito de representar as múltiplas camadas em energia por volume ( $J/mm^3$ ) (DRUMMER; RIETZEL; KÜHNLEIN, 2010; OLAKANMI, 2013).

Figura 10 – Densidade de energia no leito de pó: (a) Potência do laser, (b) Velocidade de varredura, (c) Espaçamento entre linhas



Fonte: Adaptado de Schmid (2018).

Embora exista uma grande quantidade de pesquisas onde a densidade de energia (expressa pela Equação 1) é comumente utilizada para representar a energia necessária para processamento do material particulado, atualmente, alguns pesquisadores alegam que esse valor já não é representativo. Tal alegação é devido ao fato de que um mesmo valor numérico de ED pode advir de várias combinações de potência, velocidade de varredura e espaçamento entre linhas, resultando em peças completamente diferentes, em termos de propriedades (FENDRICH, 2016).

De acordo com Schmid (2018), a absorção de energia do material particulado por unidade de tempo é limitada (não pode ser explicado pela Equação 1), o que não

pode ser facilmente compensada pela variação dos outros parâmetros, como potência ou espaçamento entre linhas. Assim, no desenvolvimento de estudos, cujo o intuito seja de avaliar novos materiais para o processo de FLP-L, recomenda-se considerar tão somente os efeitos de cada parâmetro ( $P_{FL}$ ,  $V_{FL}$ ,  $d_{FL}$ ) em detrimento de um valor numérico de densidade de energia isolado, para correlacionar aos resultados das propriedades investigadas.

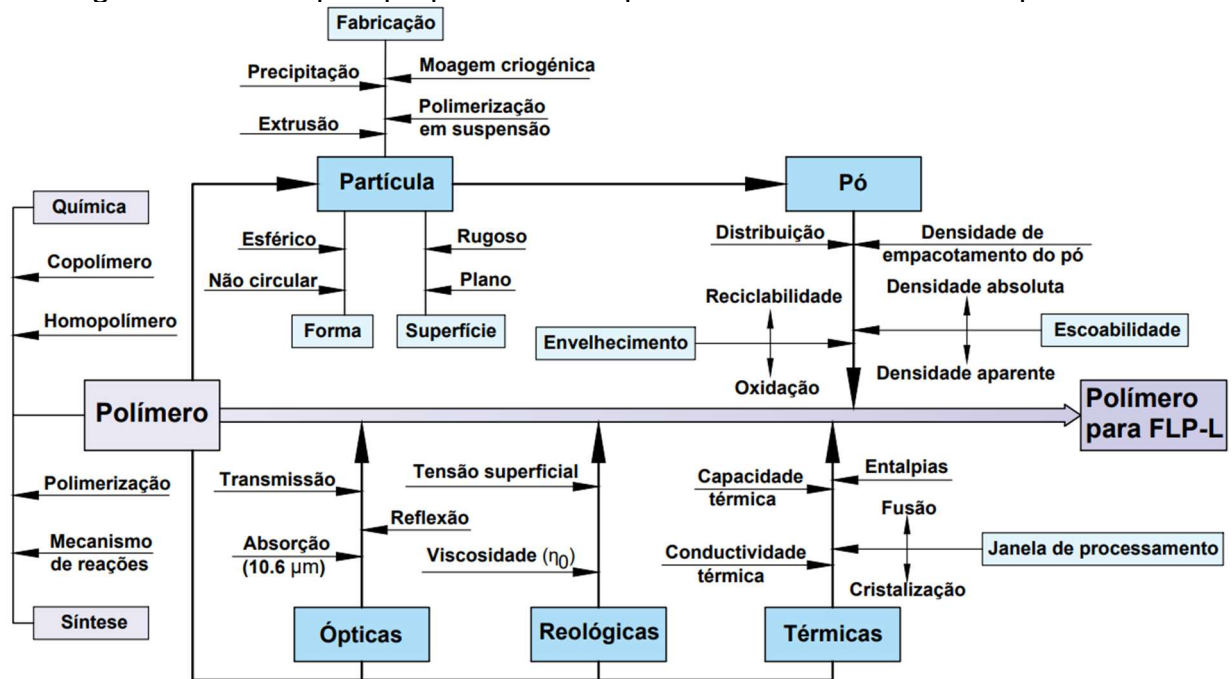
De acordo com Lee *et al.* (2017), as variações de todos esses parâmetros podem influenciar diferentes taxas de transferência de calor ao material, ocasionando mudanças significativas nas propriedades térmicas e mecânicas e, também, nas características superficiais das peças obtidas (GOODRIDGE; ZIEGELMEIER, 2017). Usualmente, é desejável utilizar a maior energia possível capaz de obter uma coalescência completa entre as partículas, quando se tem como objetivo uma maior densificação e uma menor porosidade. Porém, um excesso de energia pode resultar na degradação do material e na diminuição das propriedades mecânicas da peça, como tenacidade e resistência mecânica (BERRETTA; EVANS; GHITA, 2016). Assim, quando é desejável a obtenção de peças com porosidade controlada, a otimização desses parâmetros pode ser mensurada experimentalmente, sendo uma tarefa do operador visar à melhor utilização possível (TIAN *et al.*, 2018).

### 2.3 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA FLP-L

Os materiais poliméricos, para que possam ser processados por FLP-L satisfatoriamente, devem apresentar certas características particulares, as quais se resumem em uma combinação de propriedades que devem ser analisadas criteriosamente. De acordo com Gan *et al.* (2020), essa combinação de propriedades do material polimérico é dividida em propriedades extrínsecas (distribuição e geometria das partículas do pó) e intrínsecas (térmicas, ópticas e reológicas). As extrínsecas são determinadas pelo processo de obtenção do polímero em pó. Elas possibilitam a otimização dos parâmetros e métodos de preparação do pó, ademais, estão diretamente relacionadas à precisão dimensional, densidade e propriedades mecânicas das peças fabricadas. As intrínsecas são determinadas pela estrutura molecular do próprio polímero em pó e, por sua vez, são difíceis de serem modificadas

durante o processamento, sendo determinantes na viabilidade dos polímeros de serem empregados na FLP-L. Na Figura 11, constam tais propriedades.

Figura 11 – Principais propriedades no processamento do material por FLP-L



Fonte: Adaptado de Amado Becker (2016) e Schmid (2018).

Entender a correlação dessas propriedades é fundamental para o desenvolvimento de novos pós particulados, além de estabelecer os parâmetros mais adequados que permitirão um processamento das partículas pó por FLP-L estável e repetível (YUAN *et al.*, 2019)

### 2.3.1 Propriedades térmicas

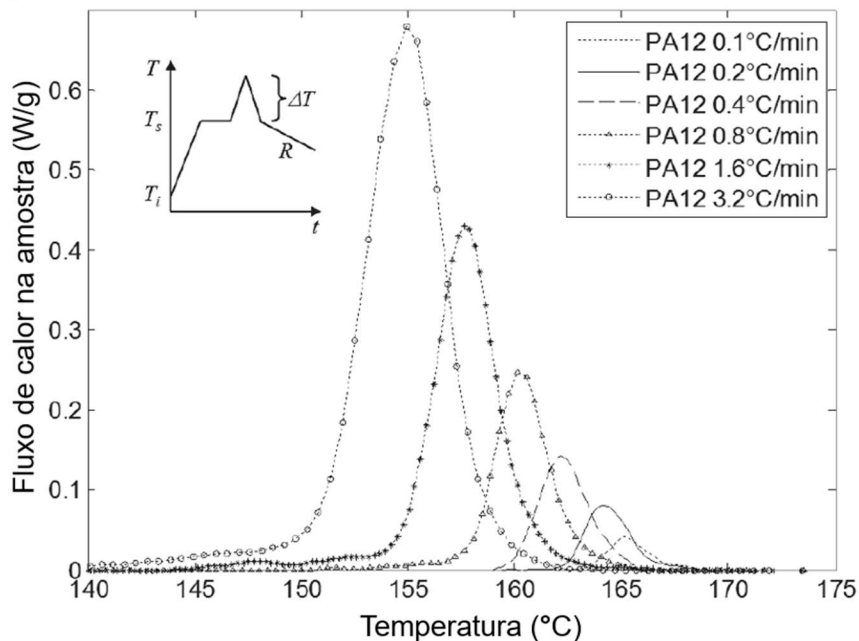
De acordo com Schmid (2018), os polímeros apropriados para processamento por FLP-L são os termoplásticos, por causa das suas ligações intermoleculares secundárias, que permitem que suas cadeias se deslizem uma sobre as outras, fazendo com que o material se comporte com um fundido viscoso sob o efeito da temperatura (reversíveis). Geralmente, os termoplásticos semicristalinos, como as poliamidas (PA), são comumente mais utilizados no processo de FLP-L, por apresentarem temperaturas de fusão e de cristalização bem definidas (ZHU *et al.*, 2016).



curva de medição idealizada, onde foram utilizadas taxas de aquecimento e resfriamento lineares padrão (10 °C/min). No entanto, no processamento por FLP-L, existe uma variação de temperaturas, tornando um processo não linear. Além disso, as taxas de resfriamento na plataforma de fabricação são muito baixas comparadas à medição DSC (menos de 1 °C/min) (SCHMID, 2018).

Amado Becker (2016), tentou simular o processo de FLP-L mediante a análise DSC com uma amostra de PA 12. A amostra foi mantida na temperatura do leito de pó e, após 2 min, abruptamente aquecidas em uma taxa de 40 °C/min, com uma mudança total de  $DT = 50^{\circ}C$ . Após atingir a temperatura do leito de pó, foram resfriadas a taxas entre 0,1 e 3,2 °C/min, com intuito de simular diferentes gradientes de temperatura na plataforma de fabricação (Figura 13).

Figura 13 – DSC com diferentes taxas de resfriamento de PA 12



Fonte: Adaptado de Amado Becker (2016).

Observa-se, na Figura 13, que existe uma variação da temperatura de cristalização com as diferentes taxas de resfriamento. O início do pico de cristalização é deslocado para temperaturas superiores ao diminuir a taxa de resfriamento, motivo pelo qual é recomendado considerar uma redução na janela de processamento.

No caso dos polímeros amorfos, a temperatura do leito de pó deve ser ajustada abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), para garantir o espalhamento

do pó na plataforma de fabricação e evitar que as partículas de pó se aglomerem. Por outro lado, para garantir uma boa coalescência das partículas é necessário um fornecimento de grandes quantidades de energia laser para passar o polímero do estado vítreo para seu estado de fluxo viscoso. No entanto, grandes quantidades de energia laser ocasionam degradação das partículas de pó. O que torna o processamento desses materiais poliméricos mais dificultoso, comparado aos semicristalinos, resultando em peças com maior porosidade e com baixas propriedades mecânicas (GAN *et al.*, 2020).

As propriedades térmicas no processo de FLP-L, por conseguinte, são muito complexas de controlar, em comparação, por exemplo, com o processo de moldagem por injeção, o que torna um grande desafio o processamento de novos polímeros com o intuito de fabricar peças com boas propriedades mecânicas.

### 2.3.2 Propriedades reológicas

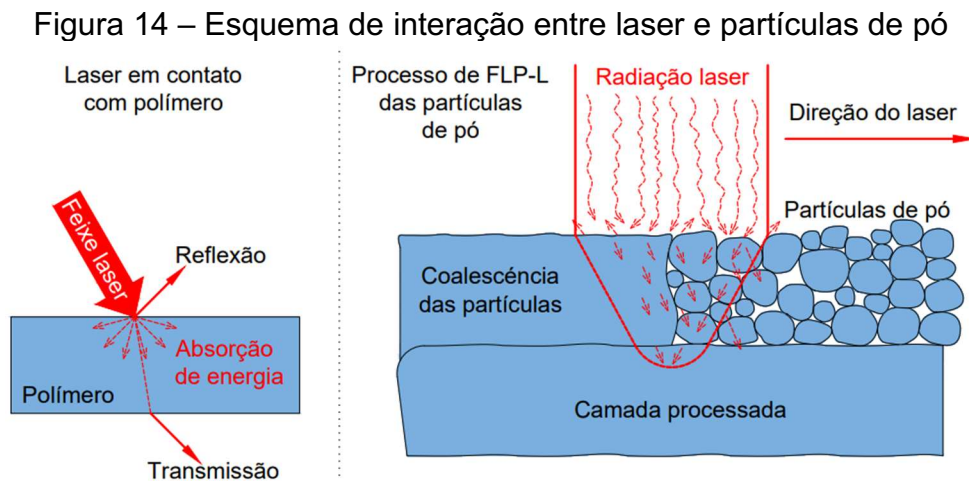
De acordo com Vetterli (2019), no processo de FLP-L, a coalescência das partículas é realizada sem forças de cisalhamento externas, visto que nenhuma pressão externa, além da gravidade, é aplicada as partículas de pó como no caso da moldagem por injeção. Portanto, esse processo está muito próximo da chamada viscosidade de cisalhamento zero ( $\eta_0$ ), que, de acordo com Schmid (2018), a viscosidade aparente do fundido pode ser extrapolada para uma taxa de cisalhamento de  $0 \text{ s}^{-1}$ .

De acordo com Gan *et al.* (2020), para que aconteça uma coalescência completa entre as partículas de pó em todas as camadas, é recomendável que o material apresente baixos valores da viscosidade aparente do fundido e tensão superficial, visando atingir uma alta densidade estrutural com um pequeno número de vazios. Entretanto, para garantir a viscosidade do fundido baixa, o peso molecular médio ( $M_w$ ) não deve ser muito alto, para não prejudicar o processo de FLP-L. À guisa de exemplo, tem-se a PA 12, cuja viscosidade aparente do fundido apresenta um valor de  $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , enquanto a do PC é de  $5000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , evidenciando-se que as peças fabricadas com PA 12 apresentam baixa porosidade e melhores propriedades mecânicas em relação ao PC. No caso do PVDF, em uma temperatura aproximada

de 160 °C a viscosidade aparente do fundido está próxima dos 3200 Pa\*s, com uma taxa de cisalhamento de 100 s<sup>-1</sup>.

### 2.3.3 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas são de considerável importância para garantir a absorção da energia laser nos pós poliméricos e assegurar uma coalescência completa das partículas de pó, com uma adesão suficiente entre as camadas. Na Figura 14, é mostrado o processo de FLP-L na interação laser e partículas de pó.



Fonte: Adaptado de Schmid (2018).

Os polímeros absorvem a radiação eletromagnética na faixa de "infravermelho de comprimento de onda longo" através de vibrações moleculares, resultando no aquecimento do material por meio da excitação friccional (VETTERLI, 2019).

De acordo com Gan *et al.* (2020), nos equipamentos de FLP-L, geralmente, utiliza-se um laser de CO<sub>2</sub> com comprimento de onda de 10,6 μm, considerado uma radiação baixa na faixa do infravermelho, com um número de onda de aproximadamente 943 cm<sup>-1</sup>. Esse comprimento de onda está localizado na faixa de impressão digital (800 a 1.400 cm<sup>-1</sup>) (SCHMID, 2018).

Os polímeros contêm ligações alifáticas (C-H), apresentando propriedades de alta absorção de energia quando estão expostos à radiação de comprimentos de onda laser de 10,6 μm (GAN *et al.*, 2020). Essa capacidade permite que os polímeros possam ser processados por FLP-L. Se, porventura, a capacidade de absorção for



baixa, um aumento da potência do laser ou diminuição do espaçamento entre linhas compensa esse efeito. Portanto, a absorção de energia é menos crítica entre essas propriedades.

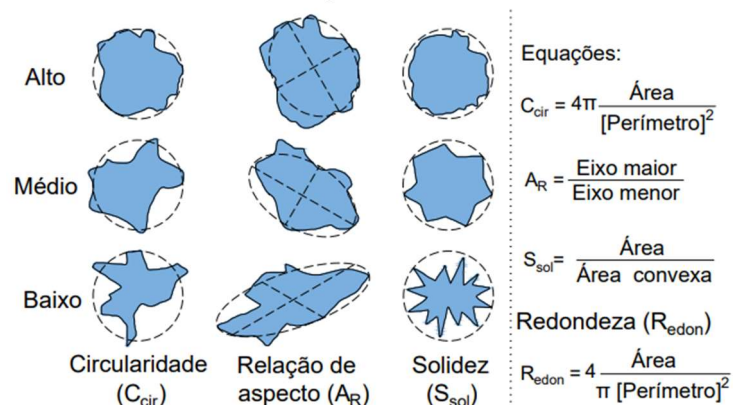
Alguns pesquisadores utilizaram a adição de aditivos carbonáceos para melhorar a absorção de energia do material, visto que essas cargas têm um comportamento de absorção e capacidade térmica diferentes dos polímeros puros (VETTERLI, 2019).

### 2.3.4 Propriedades da partícula

A forma e a característica da superfície das partículas de pó estão associadas diretamente ao seu processo ou método de obtenção e, no processo de FLP-L, essas têm efeito determinante em como fluem, espalham-se e se compactam no leito. Portanto, é recomendável que as partículas de pó sejam, quando possível, esféricas, com superfície lisa, para induzir um comportamento homogêneo ao escoamento, permitindo uma distribuição uniforme no leito de pó, pelos rolos (EOS) ou lâminas (3D Systems), que são os encarregados de dar uma pequena compactação nas partículas. Essa distribuição no leito terá influência sobre a densidade aparente final da peça (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2015).

De acordo com Schmid, Vetterli e Wegener (2019), a forma de cada partícula deve ser descrita em relação a uma esfera ideal em termos de esfericidade. Na Figura 15, são apresentados os parâmetros utilizados para descrever a forma das partículas.

Figura 15 – Parâmetros utilizados para descrever a forma de uma partícula



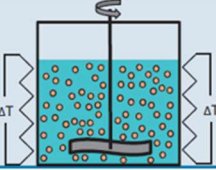
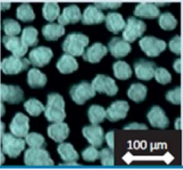

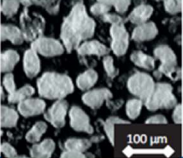

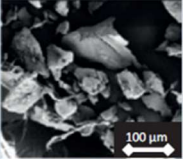
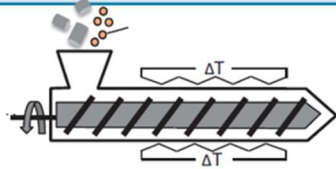
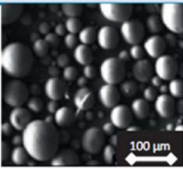
Fonte: Adaptado de Schmid, Vetterli e Wegener (2019).

A circularidade ( $C_{cir}$ ) é a projeção plana da esfericidade e avalia a forma geral de uma partícula. Um polígono circular tem circularidade igual a 1, enquanto, um elemento de forma alongada tem um valor próximo de zero. A relação de aspecto ( $A_R$ ) é a razão entre o eixo maior e menor de uma partícula; valores próximos a 1 indicam a presença de partículas equiaxiais, que podem corresponder a diferentes formas, ou seja, círculos, quadrados, polígonos circulares, ao passo que, valores mais altos identificam partículas altamente alongadas. A Redondeza ( $R_{endo}$ ) informa sobre o perfil das bordas das partículas: quanto mais arredondadas, os valores correspondentes são próximos a 1, já os valores próximos a zero correspondem a partículas muito pontiagudas e angulares. A solidez ( $S_{sol}$ ) é a razão entre a área medida de uma partícula e sua respectiva área convexa em relação a um círculo, valores próximos a 1 representam partículas muito volumosas, enquanto valores mais baixos caracterizam partículas que apresentam irregularidades e protuberâncias em sua superfície, como flocos, grumos e alongamentos para fora (BERRETTA; GHITA; EVANS, 2014; SCHMID; VETTERLI; WEGENER, 2019).

Uma esfera tem uma esfericidade de 1 e, quanto menores os valores, mais distante o corpo está da esfera ideal. A determinação da esfericidade por métodos de medição óptica é muito difícil, por isso, são utilizadas as projeções bidimensionais, como circularidade, relação de aspecto, redondeza.

Em relação aos processos de obtenção das partículas de pó, na Figura 16, são mostrados os principais processos, junto com suas vantagens e desvantagens. Esses métodos são utilizados pelos principais fornecedores de pó comercial para FLP-L (HEJMADY *et al.*, 2021; SCHMID, 2018)

Figura 16 – Processos de obtenção das partículas de pó

Processo	Diagrama de processo	Vantagens/Desvantagens	Partícula típica
Polimerização em emulsão/suspensão		<b>Positivo</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Partículas esféricas muito boas</li> <li>• Distribuição unimodal estreita</li> </ul> <b>Negativo</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Conhecimento específico dos processos</li> <li>• Procedimentos demorados (tempo)</li> </ul>	
Precipitação		<b>Positivo</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Partículas em forma de batata com bom fluxo livre de partículas</li> </ul> <b>Negativo</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Procedimentos demorados, requerem conhecimento específico dos processos</li> </ul>	
Moagem criogênica		<b>Positivo</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo simples - amplamente utilizado</li> <li>• Disponível para quase todos os polímeros</li> </ul> <b>Negativo</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Superfícies e geometrias das partículas severamente danificadas (fluxo livre ruim)</li> </ul>	
Extrusão		<b>Positivo</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Partículas quase perfeitamente esféricas</li> <li>• Processo contínuo</li> </ul> <b>Negativo</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Procedimentos complexos e etapas de processamento subsequentes demoradas</li> <li>• Árduo processo na reutilização</li> </ul>	

Fonte: Adaptado de Schmid (2018) e Hejmady *et al.* (2021).

Por último, o comportamento de fluidez dos pós é um fator que também está relacionado à formação de um leito de pó homogêneo. Existem vários métodos descritos por Gan *et al.* (2020) para determinar as propriedades de fluidez dos pós. Sendo o Fator Hausner ( $F_{\text{Hausner}}$ ) facilmente acessível para caracterizar essa propriedade, que consiste na determinação de densidade aparente e compactada de um pó (FENDRICH, 2016; SCHMID; AMADO; WEGENER, 2015).

De acordo com Gan *et al.* (2020), para melhorar a fluidez dos pós são utilizadas algumas cargas de nanopó, como a nanossílica, o óxido de vidro, fluoroplásticos ou lubrificantes orgânicos como o estearato de metal.

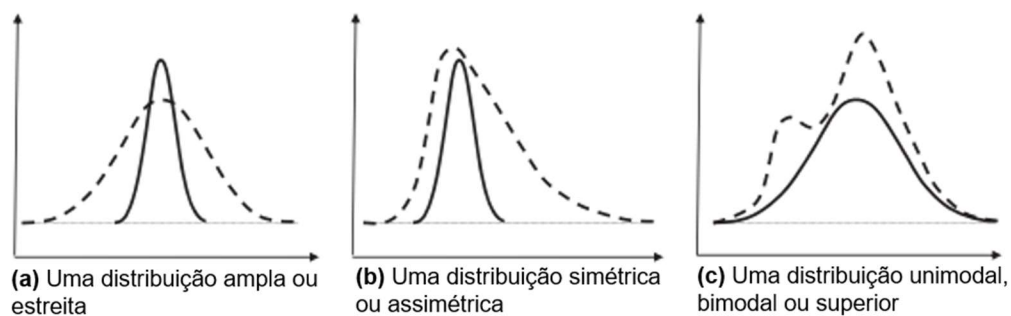
### 2.3.5 Propriedades do Pó

De acordo com Schmid, Amado e Wegener (2015), é necessário apresentar certa distribuição e tamanho de partículas, pois isso afeta a qualidade do leito de pó e a resolução detalhada da peça final. Por exemplo, em equipamentos comerciais, é

favorável um tamanho entre 20 e 80  $\mu\text{m}$ . Gan *et al.* (2020) recomendam que, para materiais poliméricos, o tamanho das partículas se mantenha entre 45 a 90  $\mu\text{m}$ , podendo essa faixa ser ampliada dependendo das características do material. De acordo com Gan *et al.* (2020), um número maior de partículas grandes dificulta a coalescência completa das partículas, prejudicando a qualidade e resolução da peça, já um número maior de partículas finas produz uma interação eletrostática entre elas, dificultando o escoamento de fluxo livre no leito de pó. As partículas obtidas por processos de moagem criogênica, frequentemente, representam uma quantidade elevada de partículas finas, tornando os pós pouco efetivos para processamento por FLP-L.

Na Figura 17, é mostrado alguns dos possíveis tipos de distribuições das partículas de pó: (a) uma distribuição ampla ou estreita, (b) uma distribuição simétrica ou assimétrica, (c) uma distribuição unimodal, bimodal ou superior.

Figura 17 – Tipos de possíveis distribuições das partículas de pó



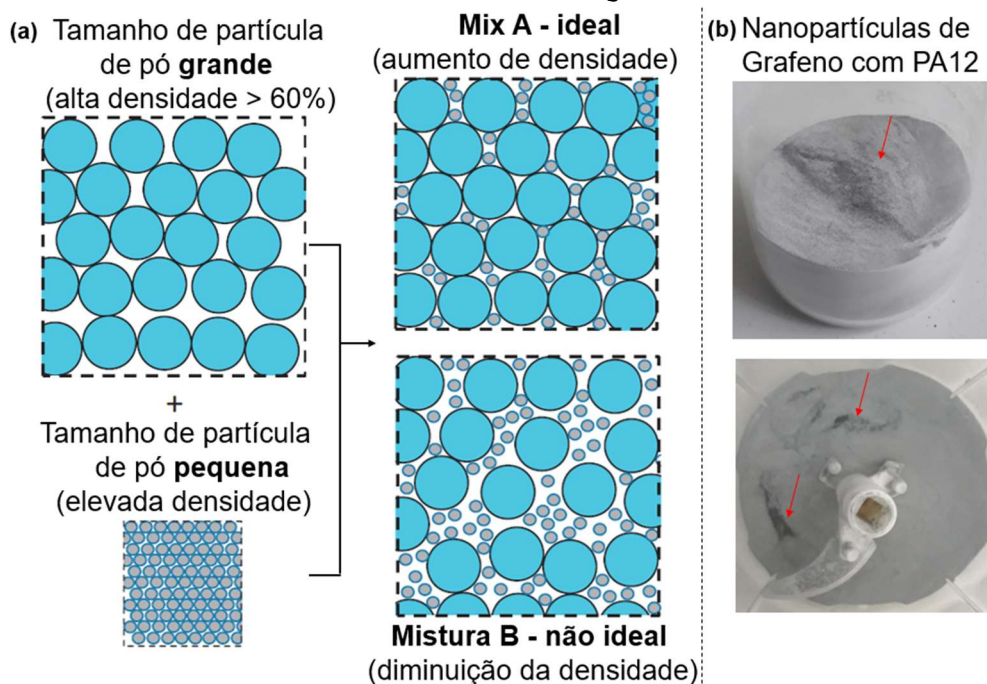
Fonte: Adaptado de Schmid (2018).

A distribuição e tamanho das partículas têm impacto direto na densidade de empacotamento no leito de pó. Na maioria dos casos, é desejável uma alta densidade de empacotamento das partículas de pó, visando a obtenção de peças densas. Conforme apontado por Gan *et al.* (2020), uma alta densidade de empacotamento é alcançada quando há uma distribuição ampla, simétrica e unimodal, uma vez que as partículas menores ocupam os espaços entre as maiores. Além disso, as partículas menores contribuem para a redução do atrito entre as maiores, resultando em uma maior eficiência na fluidez. Entretanto, não existe uma distribuição mais favorável para o processo de FLP-L, pois pode ser necessário produzir peças que não sejam altamente densas.

Partindo de uma distribuição unimodal e com partículas idealmente esféricas, a densidade de empacotamento das partículas de pó pode alcançar um valor máximo teórico de 74% de preenchimento de espaço em uma estrutura cúbica centrada na face (AMADO BECKER, 2016), com a possibilidade de aumentar essa porcentagem com o preenchimento de partículas menores nos espaços deixados pelas partículas maiores, teoricamente (MCGEARY, 1961).

Na Figura 18a, são apresentadas, esquematicamente, duas misturas bimodais que podem ser produzidas a partir de dois pós ideais de tamanhos distintos. Com uma quantidade ideal de partículas pequenas, a densidade de empacotamento do pó aumentará (Mix A), todavia, se a proporção de mistura não for ideal, a densidade do pó diminuirá (Mix B). Mas, ao utilizar cargas ou aditivos com tamanhos nanométricos, acontece o efeito contrário, pois as partículas finas se separam das grandes, flutuando pelo efeito da agitação (setas vermelhas) (Figura 18b).

Figura 18 – (a) Misturas bimodais do empacotamento de partículas. (b) Partículas de PA12 misturadas com grafeno

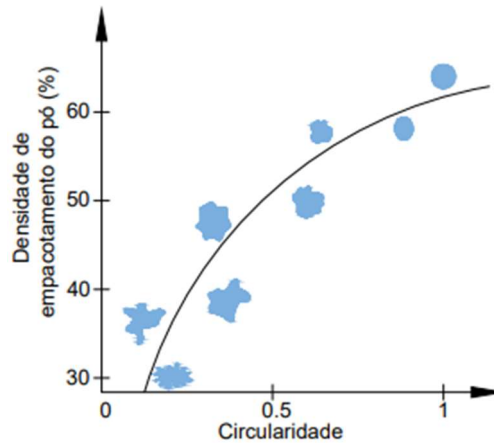


Fonte: Adaptado de Amado Becker (2016) e Schmid (2018).

É importante mencionar que a otimização dos valores teóricos da densidade de empacotamento, na realidade, é dificilmente prática, pois não existem pós idealmente esféricos e com um mesmo tamanho de partículas. Além disso, o desvio

geométrico das partículas corrobora para diminuição da densidade de empacotamento. Na Figura 19, é apresentada a relação entre a forma das partículas e a magnitude da densidade de empacotamento do pó, sendo que os pós comercialmente disponíveis apresentam uma densidade na faixa de 45 a 50% (SCHMID, 2018).

Figura 19 – Relação entre formas das partículas e densidade empacotamento do pó



Fonte: Adaptado de Amado Becker (2016).

Como visto, é possível deduzir que o processo de FLP-L impõe requisitos muito específicos nas propriedades dos polímeros. Conhecer a relação de cada uma delas é de grande importância para o processamento satisfatório e apropriado, além de ser capaz de identificar as dificuldades que cada material polimérico possa apresentar.

## 2.4 MATERIAS PARA O PROCESSAMENTO POR FLP-L

De acordo com Vetterli (2019), os materiais poliméricos comercialmente disponíveis para FLP-L evoluíram lentamente nas últimas décadas. O motivo desse crescimento lento é a dificuldade em desenvolver polímeros que apresentem todas as propriedades necessárias para que as partículas de pó possam ser processadas com êxito por FLP-L, como já mencionado anteriormente.

Entre os materiais poliméricos, os materiais termoplásticos semicristalinos são os mais utilizados no processo de FLP-L (ZHU *et al.*, 2016), devido à sua capacidade

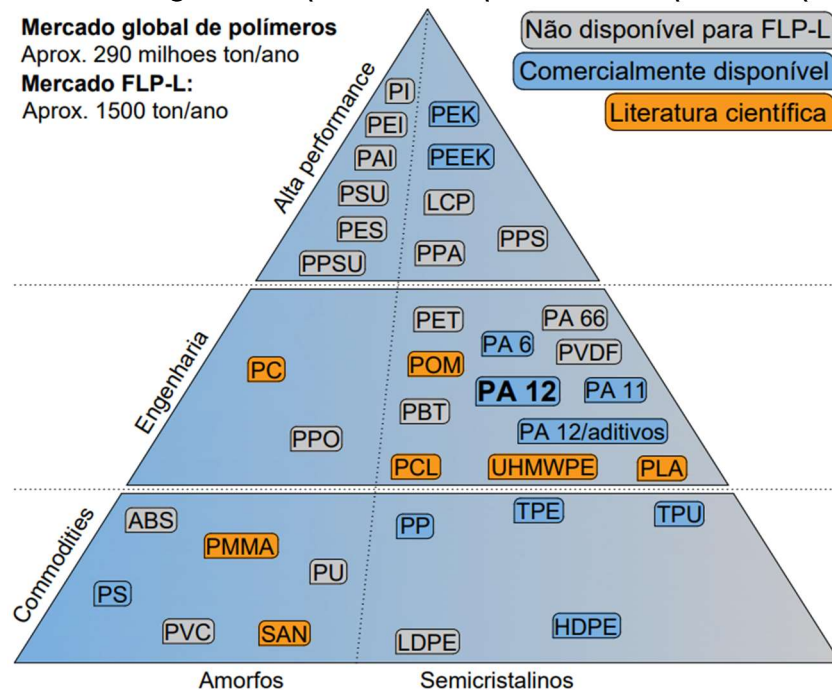
de serem processados em um ciclo de aquecimento e resfriamento e, também, por apresentarem suas temperaturas fusão e cristalização definidas.

Com o início da comercialização da tecnologia FLP-L por parte da empresa DTM, a empresa B. F. Goodrich ingressou para desenvolver os materiais de FLP-L da DTM no ano de 1990. Os primeiros materiais desenvolvidos disponíveis em pó foram: poli (cloreto de vinila) (PVC), policarbonato (PC), poli (tereftalato de butileno) (PBT) e poliamida. No entanto, os resultados com os polímeros amorfos (PVC e PC) não foram satisfatórios, pois os componentes fabricados eram muito frágeis. Por outro lado, os polímeros semicristalinos apresentaram resultados favoráveis, como o caso da poliamida.

Atualmente, essa situação não é diferente, sendo as poliamidas o material polimérico mais utilizado para processamento por FLP-L. No capítulo 8 do livro de Schmid (2018), é apresentada uma tabela com uma descrição detalhada dos tipos de materiais particulados disponíveis no mercado, além das suas respectivas propriedades mecânicas e seus fornecedores.

Considerando isso, na Figura 20, é apresentado um esquema representativo com uma comparação entre o mercado global de polímeros termoplásticos e o mercado de polímeros disponíveis para FLP-L, nos diferentes níveis da classificação quanto à performance, além dos polímeros processados por FLP-L encontrados na literatura científica.

Figura 20 – Mercado global de polímeros e polímeros disponíveis para a FLP-L



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

Observa-se, na Figura 20, que existe uma fração pequena de polímeros disponíveis para FLP-L, fato atribuído às propriedades específicas (mencionadas na subseção 2.3) que devem apresentar os pós na produção, encarecendo o preço quase 10 vezes em relação às matérias-primas disponíveis no mercado para os processos de manufatura convencionais (moldagem por injeção, extrusão etc.) Estimativas atuais revelam que, aproximadamente, 95% de todas as peças fabricadas por FLP-L são com Poliamida 12 e compósitos com base na PA 12 (SCHMID, 2018; WOHLERS; DIEGEL, 2017).

De acordo com Gan *et al.* (2020), nos últimos anos, o mercado de TPU aumentou significativamente, em virtude de sua ampla utilização na fabricação de calçados esportivos personalizados da indústria desportiva. Outros materiais, como policarbonato (PC), poliestireno (PS), poli(éter éter cetona) (PEEK), polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (HDPE), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), também podem ser processados por FLP-L, mas sua comercialização ainda é limitada ao desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas.

Em geral, pode-se observar que uma das grandes dificuldades para o processo FLP-L é a disponibilidade de outros tipos de materiais poliméricos comerciais, pois o mercado está focado estritamente nas poliamidas. Esse fato, além

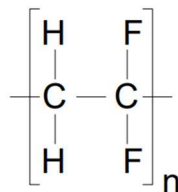


de limitar o crescimento dessa tecnologia, gera um monopólio para os maiores produtores de poliamidas. Portanto, nesta pesquisa, visa-se também investigar a utilização do PVDF para fabricação de peças processadas por FLP-L, na procura de aplicações na engenharia.

## 2.5 POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF): CARACTERÍSTICAS E PERSPECTIVAS

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero termoplástico semicristalino inerte, com elevada resistência química e boas propriedades mecânicas e térmicas (LIU *et al.*, 2023). Possui elevada resistência a produtos químicos e radiação UV, ao impacto, à abrasão, assim como, estabilidade térmica e atividade piezoelétrica, além de ser autoextinguível (MOHAMMADPOURFAZELI *et al.*, 2023). Portanto, possui um campo de aplicação muito grande, podendo ser utilizado na indústria química, na fabricação de tubos, juntas, válvulas, garrafas e outros recipientes contendo produtos químicos, além da fabricação de peças nos setores de alimentos e bebidas, elétricos, automotivos, aeroespacial e saúde (DALLAEV *et al.*, 2022; MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014). Essa diversidade de possibilidades de aplicação do PVDF é atribuída às elevadas forças intermoleculares geradas pela presença de átomos grandes de flúor que dão rigidez à macromolécula (MOHAMMADPOURFAZELI *et al.*, 2023), cuja unidade estrutural é mostrada na Figura 21.

Figura 21 – Estrutura da unidade de repetição do PVDF

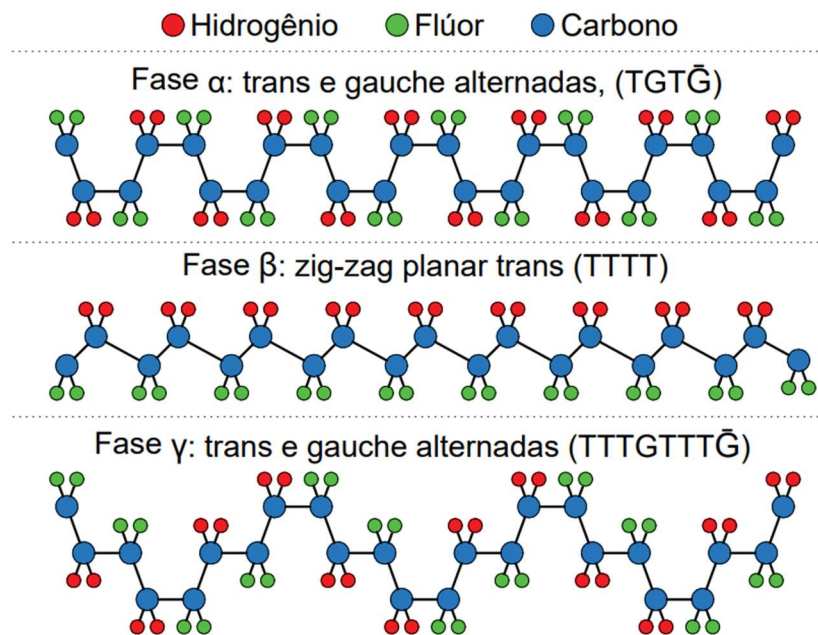


Fonte: Mano (2014).

A cristalinidade pode variar entre 30 e 70%, de acordo com o método de processamento e a história térmica da amostra. Uma das principais características do PVDF é o polimorfismo, podendo apresentar quatro formas cristalinas distintas: alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ) e delta ( $\delta$ ), portanto, sua morfologia é muito variada,

dependendo das condições de processamento (SANTOS, 2008). Na Figura 22, é apresentado esquematicamente a conformação da cadeia para as diferentes fases, sendo que as formas  $\alpha$ ,  $\beta$  são as mais investigadas.

Figura 22 – Representação esquemática da estrutura cristalina do PVDF com as fases alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ).



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2018).

A fase  $\alpha$  (apolar) é a mais comum, por ser termodinamicamente mais estável que as outras fases e facilmente obtida pelo resfriamento a partir do fundido. Pode-se obter a fase  $\beta$  (polar) pelo estiramento mecânico da fase  $\alpha$ , em um intervalo de temperaturas entre 70 e 100°C. A fase  $\beta$  é a responsável pelas propriedades piezelétricas e piroelétricas do PVDF. A fase  $\gamma$  (polar), é obtida pela cristalização em solução com solventes ou a partir do fundido a elevada temperatura ( $T_c > 155$  °C). A fase  $\delta$  (polar), é obtida a partir da fase  $\alpha$ , mediante aplicação de um campo elétrico que induz a inversão dos dipolos elétricos das cadeias (CAPITÃO, 2002; CEROBLO NADEO, 2019; MATOS CIRILO, 2017; MERLINI, 2014; SERRADO GOMES AGUIAR, 2008).

O processamento do PVDF é muito utilizado por métodos convencionais (injeção ou extrusão) por possuir temperatura de fusão relativamente baixa (aproximadamente 160°C), se comparado a outros polímeros fluorados. Quando o PVDF é colocado sob um campo elétrico, altera-se a sua forma, devido a maior

eletronegatividade dos átomos de flúor em relação aos de carbono. Os átomos de carbono perdem elétrons para os átomos de flúor, causando a deformação do polímero em todos os grupos -CF<sub>2</sub>-, que estão tentando de se alinharem.

Essa deformação pode ser utilizada para produzir sons, tendo como principal aplicação os alto-falantes piezoelétricos para sons agudos (VINOGRADOV; HOLLOWAY, 1999). Ressaltando-se que sensores piezoelétricos, utilizados para medir forças e deformações, são fabricados a partir do PVDF por outros processos de fabricação e descritos por autores como Chang *et al.* (2010) e Persano *et al.* (2013) e Yang *et al.* (2013).

Apesar da diversidade de aplicações atribuídas ao PVDF, praticamente não há estudos aprofundados que evidenciem sua potencialidade e perspectivas na fabricação por FLP-L. Huang *et al.* (2015) fabricaram estruturas celulares de PVDF com o objetivo de determinarem os efeitos da densidade de energia laser (ED) sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas. Os valores de ED variaram entre 0,66 e 2,16 J/mm<sup>2</sup>, resultando em uma ED de 1,56 J/mm<sup>2</sup>, considerada ideal. O trabalho demonstrou que, em baixos valores de densidade de energia, as partículas de PVDF possuem fácil processamento, porém, com valores maiores a 1,56 J/mm<sup>2</sup> foram observados defeitos e aparecimento de fumaça, indicativo de decomposição do PVDF. No estudo de Tarasova *et al.* (2013), foram preparadas amostras de PVDF com titanato zirconato de chumbo (PVDF+PZT) em composições de pó, utilizando um laser de CO<sub>2</sub> com comprimentos de onda de 10,6 µm. O trabalho revelou que a potência ideal para processamento da mistura é de 8 W.

Na dissertação de Guaricela (2017), foi processado o homopolímero PVDF e compósitos de PVDF com negro de fumo condutor (NFC), com o objetivo de avaliar a processabilidade e as propriedades elétricas e mecânicas. Os resultados mostraram a possibilidade de processamento em potências inferiores a 10 W, no entanto, em potências superiores, as partículas de PVDF começam a degradar. Foi observado também que, com o aumento da porcentagem de NFC, a porosidade e espessura dos espécimes aumentam. O compósito com 0,5% em massa de NFC apresentou condutividade elétrica em torno de 10<sup>-4</sup> S/cm, resultando em um incremento de aproximadamente dez ordens de grandeza, quando comparado ao PVDF puro, e, em relação às propriedades mecânicas, foi verificado um aumento de 59% no módulo elástico e 150% na tensão máxima, respectivamente, no que tange ao PVDF puro,

entretanto, houve uma diminuição nas propriedades mecânicas dos compósitos com maiores porcentagens de NFC.

Shuai *et al.* (2016) também fabricaram estruturas celulares porosas com PVDF/vidro bioativo 58s por FLP-L, com o objetivo de avaliar as propriedades biológicas. Os resultados mostraram que essas estruturas tinham aplicação latente na engenharia de tecidos ósseos, pois, os andaimes apresentaram alta bioatividade pela formação de apatita semelhante a osso em fluido corpóreo.

No trabalho de Song *et al.* (2021), foram fabricados nanocompósitos de PVDF com grafeno por FLP-L. As partículas de pó demonstraram um excelente desempenho no leito de pó, além de exibir propriedades piezoelétricas significativamente melhoradas em relação ao PVDF puro. Foram utilizados parâmetros de fabricação como potência de laser de 40 W, velocidade de varredura 7,6 m/s, espaçamento entre linhas 0,3 mm e espessura de camada de 0,3 mm, em um equipamento comercial HT251P.

No trabalho de Yang *et al.* (2021), foram fabricadas amostras porosas de PVDF/nanosílicas por FLP-L, com o intuito de estudar as propriedades piezoelétricas. As amostras fabricadas mostraram um elevado teor da fase cristalina  $\beta$  e, ao mesmo tempo, redução do módulo de compressão do PVDF. Os parâmetros utilizados foram potência laser de 40 W, velocidades de varredura 9600 mm/s, espaçamento entre linhas 0,1 mm, espessura de camada de 0,1mm e uma temperatura do leito de pó de 155°C.

Em 2019, foi registrada uma patente na fabricação de corpos de prova por FLP-L que utilizou uma composição de partículas de pó a base de polímeros termoplásticos fluorados com agentes de fluidez (BIZET; LE BOTERFF, 2019). As partículas de pó dos fluropolímeros foram obtidas por moagem criogênica, misturadas com 0,2% de sílica hidrofóbica com intuito de garantir uma boa fluidez no leito de pó. Recomenda-se um tamanho médio de partículas ( $Dv50$ ) entre 25 e 100  $\mu\text{m}$ , 90% das partículas em volume ( $Dv90 \leq 125 \mu\text{m}$ ) e 10% das partículas ( $Dv10 \leq 25 \mu\text{m}$ ), A sílica hidrofóbica utilizado para melhorar a fluidez das partículas de pó apresenta um  $Dv50$  inferior a 20  $\mu\text{m}$ . Na Tabela 1, são mostrados os parâmetros recomendados na fabricação dos corpos de prova com a geometria adequada, sem degradação do polímero e propriedades mecânicas satisfatórias. O equipamento FLP-L utilizado foi a Formiga P100 da EOS.

Tabela 1 – Parâmetros de fabricação nas partículas de pós fluorados

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Temperatura na câmara	152°C
Temperatura do leito de pó	135°C
Densidade de energia:	35 – 40 – 43 mJ/mm <sup>2</sup>
Potência do laser	13,13 – 15 – 16,125 W
Velocidade de varredura:	2500 mm/s
Espaçamento entre linhas	0,15 mm
Velocidade de contorno	1500 mm/s

Fonte: Bizet e Le Boterff (2019).

Em todos os estudos mencionados, destaca-se a obtenção de peças com microestrutura porosa, juntamente com a dificuldade de escoamento das partículas no leito e a susceptibilidade à degradação, possivelmente decorrente do formato irregular resultante da moagem criogênica.

A obtenção de peças com uma determinada porosidade emerge como um fator crucial na fabricação de componentes destinados a aplicações que requerem a detecção de propriedades por meio de dispositivos como os sensores de gás. Esses sensores desempenham um papel fundamental na detecção de gases nocivos, os quais podem impactar a saúde humana e o meio ambiente, sendo amplamente utilizados para tal finalidade.

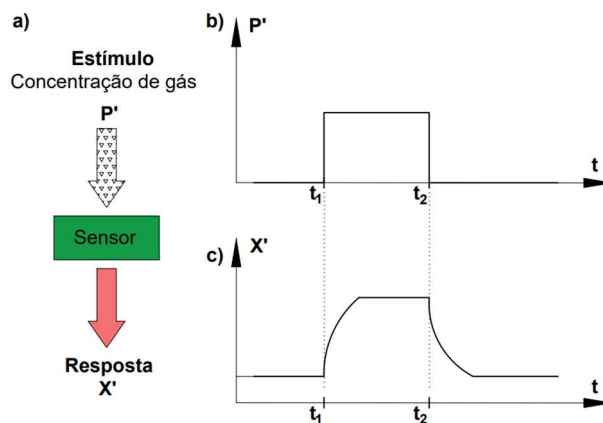
## 2.6 SENSORES DE GÁS

De forma sucinta, a função de um sensor é transformar uma informação física ou química em um sinal mensurável e processável, facilitando a aquisição de informações de interesse rapidamente, sem a necessidade de análises complexas (MANZO JAIME, 2020). Atualmente, uma ampla variedade de sensores está disponível no mercado, cada um com suas próprias especificações e funcionalidades, inclusive, sensores de fluxo, de nível, indutivos, capacitivos, infravermelho, temperatura, gás, ópticos e muitos outros (SUMAN, 2012). Essa variedade de tipos de sensores é categorizada e detalhada na literatura, nos trabalhos de Nylander (1985), relatório da IUPAC dos autores Hulanicki, Glab e Ingman (1991), Gurlo, Bârsan e Weimar (2005) e Baranwal *et al.* (2022). No entanto, destaca-se aqui os sensores químicos de gás, que são o foco da aplicação nesta pesquisa.

### 2.6.1 Sensores químicos de gás

De acordo com Gurlo, Bârsan e Weimar (2005), um sensor de gás é definido como um dispositivo que informa sobre a presença de um analito em uma atmosfera. Esse processo acontece na interação de um composto gasoso (analito) e o elemento sensitivo, por intermédio de processos de adsorção, reação química e de transferência de carga, que altera as propriedades físico-químicas do material de detecção. Essas alterações são traduzidas em um sinal elétrico, como frequência, corrente, impedância, tensão e condutância, e, a partir desse momento, é possível analisar o comportamento do sensor por meio da alteração desses sinais (SUMAN, 2012). Na Figura 23, é ilustrado o princípio de funcionamento de um sensor de gás.

Figura 23 – Princípio de funcionamento de um sensor de gás



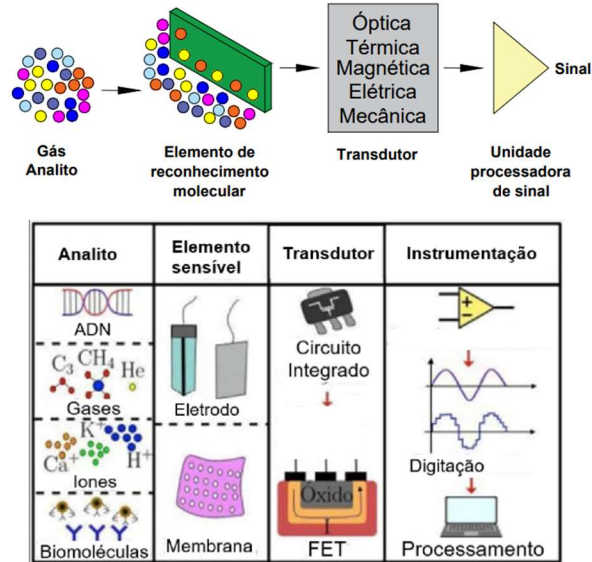
Fonte: Adaptada de Gurlo, Bârsan e Weimar (2005).

A Figura 23(a) representa um esquema do princípio de funcionamento de um sensor de gás, onde foi aplicado um estímulo no tempo  $t_1$  e removido no tempo  $t_2$ . Na Figura 23(b), há a evolução do estímulo  $P'$  (concentração de gás) ao longo do tempo; e, finalmente, na Figura 23(c), apresenta-se a evolução da resposta do sensor  $X'$  ao longo do tempo (SUMAN, 2012). As mudanças no estímulo estão correlacionadas às mudanças na resposta do sensor (saída do sensor), que, por sua vez, precisam de algum tempo para alcançar o equilíbrio (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2005).

De modo geral, um sensor químico está constituído por três unidades funcionais essenciais, conforme Figura 24. O elemento de reconhecimento, cuja função é interagir de forma seletiva com o analito ou analitos, o elemento transdutor,

encarregado de transformar informação química em física (geralmente elétrica) e, por fim, o sistema eletrônico, que amplifica e processa o sinal de interesse (BARANWAL *et al.*, 2022).

Figura 24 – Diagrama esquemático das unidades de um sensor químico



Fonte: Adaptada de Vitoreti (2014) e Baranwal *et al.* (2022).

Nos últimos anos, uma variedade de sensores de gás foi estudada e empregada em diferentes campos, como aplicações em análise ambiental, indústria automotiva, aplicações médicas e controles de qualidade do ar interno (TANGUY; THOMPSON; YAN, 2018).

No cenário de desenvolvimento tecnológico, para avaliar a qualidade de um sensor de gás, ele deve cumprir alguns requisitos, tais quais: tipo de sinal do sensor, sensibilidade, menor limite de detecção, tempo de resposta, tempo de recuperação, seletividade, estabilidade e reprodutividade (SUMAN, 2012).

A sensibilidade representa a variação de uma grandeza física (resistência, por exemplo) na presença do estímulo (gás) – quanto maior esse valor, mais significativa é a resposta (iniciada por uma pequena concentração de gás). De acordo com Suman (2012), ela pode ser afetada por condições como estrutura do óxido, morfologia dopantes, geometrias de contacto, temperatura de operação, ruídos da medição e reprodutibilidade na estabilidade.

O menor limite de detecção refere-se à concentração mínima de gás que pode ser detectada pelo sensor. No que tange ao tempo de resposta, trata-se do tempo

mínimo para atingir uma resposta estável após introdução do gás. Já o tempo de recuperação (remoção do gás), é o tempo necessário para a resposta do sensor voltar à posição inicial. No tocante à seletividade, refere-se à capacidade de reconhecer diferentes espécies gasosas no ambiente. Finalmente, a estabilidade e reprodutividade dizem respeito à confiabilidade do sensor em não apresentar alterações ao longo do tempo (KWAK; LEI; MARIC, 2019; SUMAN, 2012).

Conforme Souza (2015), a melhoria da sensibilidade dos sensores de gás é alcançada por meio da utilização de estruturas geométricas porosas e filmes finos. Essas abordagens visam aumentar a área de superfície, permitindo uma interação mais eficaz entre os gases e o material sensor.

### **2.6.2 Sensores de gás sensíveis para Amônia**

Os sensores de gás têm sido amplamente utilizados nos últimos anos, principalmente, por causa de gases perigosos que afetam o meio ambiente e a saúde humana, como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e amônia (NH<sub>3</sub>). Tornando-se primordial a detecção desses gases.

Dentre eles, segundo Kwak, Lei e Maric (2019), a detecção de amônia tem atraído grande atenção, devido a utilização desse composto químico em numerosas aplicações. Estima-se que, atualmente, 80% da amônia é utilizada em fertilizantes e 20% em produtos farmacêuticos, de limpeza, explosivos e refrigeração (GIDDEY; BADWAL; KULKARNI, 2013; KOBAYASHI *et al.*, 2019; TIMMER; OLTHUIS; BERG, 2005).

Devido a suas propriedades altamente tóxicas e corrosivas para pele, olhos e pulmões, inalar amônia pode ser fatal. De acordo com a Administração de Segurança e Saúde Ocupacional, o limite de exposição de amônia aos seres humanos é de 20 ppm (MANI; RAYAPPAN, 2013, 2015), por isso a importância de detectá-la.

No nosso cotidiano, o uso de amônia é encontrado com facilidade em fábricas de fertilizantes, laticínios, refrigerantes, sorvetes, vinícolas, cervejarias, instalações petroquímicas e utilizada como fonte de hidrogênio nos automóveis de motores a diesel (COMOTTI; FRIGO, 2015; ELBAZ *et al.*, 2022; GIDDEY; BADWAL; KULKARNI, 2013). No entanto, o seu monitoramento é realizado apenas em situações bem



específicas, como em produção de fertilizantes e emissões em áreas avícolas e pecuárias, sendo as emissões veiculares muitas vezes ignoradas (MANZO JAIME, 2020).

A amônia é um gás alcalino tóxico, incolor e de odor forte e desagradável. Seu ponto de fusão é de  $-77,73^{\circ}\text{C}$  e de ebulição  $-33,33^{\circ}\text{C}$  em pressão atmosférica (GIDDEY; BADWAL; KULKARNI, 2013). Por ser altamente solúvel em água, é encontrada comercialmente como solução aquosa com designação de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Em grande parte dos estudos voltados para o desenvolvimento de sensores de gás de amônia, a prioridade tem sido a avaliação da sensibilidade, seletividade e estabilidade (CHEN *et al.*, 2020; KONDAWAR *et al.*, 2019; KWAK; LEI; MARIC, 2019; LV *et al.*, 2021; WOJKIEWICZ *et al.*, 2011; WU *et al.*, 2020).

### 2.6.3 Gases e interações com superfícies

As propriedades físico-químicas, como adsorção e dessorção das moléculas em uma superfície, são capazes de modificar o comportamento elétrico (resistência elétrica) de um material. Esses processos ocorrem quando as partículas gasosas ficam retidas na superfície de sólidos. Caso esse sólidos apresentem estrutura porosa, a capacidade de adsorção é aumentada (BRESCHIA; VASCONCELOS, 2022).

No que tange os materiais condutores e semicondutores, os elétrons livres são capazes de se movimentar livremente pela rede do material (MANZO JAIME, 2020). Na ação de um campo elétrico externo, ocasiona-se a queda de tensão elétrica (U) e os elétrons livres passam a se movimentar ordenadamente, formando uma corrente elétrica (I). Essa razão de queda da tensão pela corrente elétrica é denominada de resistência elétrica (R), e determinada pela Equação 2, da Lei de Ohm ( $\Omega$ ).

$$R = \frac{U}{I} \left( \frac{\text{Volt}}{\text{Ampere}} \right) \quad (2)$$

O processo de adsorção pode acontecer de duas maneiras: de forma física e química. Por adsorção física, a interação entre as moléculas do gás e as moléculas da superfície é dada por forças de Van der Waals (TRINO, 2018), que são de longo

alcance e fracas. Por adsorção química, as moléculas do gás se unem à superfície por ligações químicas, geralmente do tipo covalente, e as moléculas adsorvidas sofrem uma alteração molecular, devido à força de valência dos átomos. Ressaltando-se que o primeiro é um processo reversível, mas o segundo irreversível (BERNARDI, 2019).

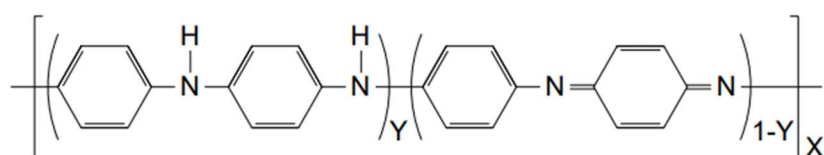
Diversos materiais são utilizados na produção de sensores de gás, abrangendo desde polímeros intrinsecamente condutores (PICs) até compostos orgânicos-inorgânicos (MANZO JAIME, 2020). No caso dos PICs, destacam-se por uma vantagem significativa, permitindo a operação em temperatura ambiente em comparação com outras alternativas.

## 2.7 POLIANILINA (PANI): CARACTERÍSTICAS E PERSPECTIVAS

A Polianilina (PAni) é um dos polímeros intrinsecamente condutores (PICs), obtida por meio de polimerização oxidativa ou eletroquímica, da anilina (ALMADA, 2008; ZIMMERMANN, 2019). Ao dispor de propriedades promissoras, tais como: estabilidade térmica e química em temperaturas ambientes, condutividade elétrica (ajustável e indicada por mudanças de coloração), facilidade de polimerização e baixo custo do monômero (ARMELIN; ALEMÁN; IRIBARREN, 2009; MATTOSO, 1996; MEDEIROS *et al.*, 2012), ela despertou o interesse dos pesquisadores nas últimas décadas. Sendo que, esse polímero já tem sido utilizado em sensores de gás, eletrodos de bateria, supercapacitores, células de combustível, dispositivos de exibição, membranas de separação e revestimentos anticorrosivos (ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, 2013; SONG; CHOI, 2013).

A PAni é formada por unidades reduzidas e oxidadas repetidas ao longo da cadeia polimérica, sua composição química, na forma de base (não dopada), é representada na unidade de repetição (Figura 25) (MACDIARMID; EPSTEIN, 1994).

Figura 25 – Fórmula geral da PAni não dopada



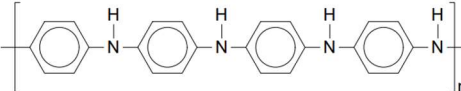
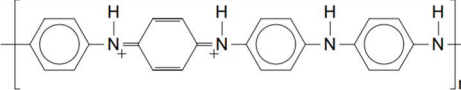
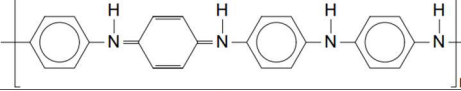
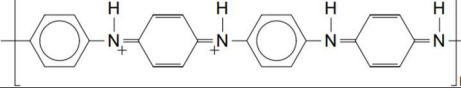
Fonte: (MACDIARMID; EPSTEIN, 1994).

Na estrutura da PANi, as unidades repetitivas da forma reduzida são denotadas por “Y” e as oxidadas, por “(1-Y)” (MACDIARMID, 1992). Cada unidade repetitiva é formada por dois anéis benzênicos ligados por ponte de –NH– (grupo amina) e dois anéis quinoides ligados por um átomo de nitrogênio –N= (grupo imina). A quantidade de grupos amina e imina presentes na composição da polianilina define o estado de oxidação do polímero (COSTA SILVA, 2017).

À vista disso, quando o valor de “Y” for 1, a cadeia polimérica será composta somente por unidades repetitivas da forma reduzida, onde a PANi é denominada Leucoesmeraldina. Sendo o valor de “Y” = 0, a cadeia polimérica será composta somente por unidades repetitivas da forma oxidada, denominada Pernigranilina. Em estados de oxidação intermediários “Y=0,75”, “Y=0,5” e “Y=0,25”, a PANi é denominada protoesmeraldina, esmeraldina e nigranilina, respectivamente (COSTA SILVA, 2017; MACDIARMID, 1992).

Por outro lado, quando esse polímero, na forma base, reage com alguns ácidos, sua estrutura é alterada, tornando-se sal esmeraldina, conforme mostrado no Quadro 2. Nessa forma, a PANi se torna condutora, sendo capaz de atingir valores altos de condutividade, a depender da mobilidade das cargas elétricas ao longo da cadeia polimérica (FAEZ *et al.*, 2000).

Quadro 2 – Principais estados de oxidação da PANi

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

\*Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (nm), onde a absorção é máxima

Fonte: Adaptada de Faez *et al.* (2000).

Conforme dito anteriormente, a síntese da polianilina pode ser realizada através de processos químicos ou eletroquímicos, por meio da polimerização oxidativa da anilina em soluções aquosas ácidas. Na síntese eletroquímica, sob a presença de

eletrodos, o polímero é sintetizado na forma de filme e em meios ácidos, não necessitando de agentes oxidantes e catalisadores. Na síntese química, é realizada a partir de agentes oxidantes e catalisadores, e sua vantagem é a produção de um polímero de alta massa molar e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado.

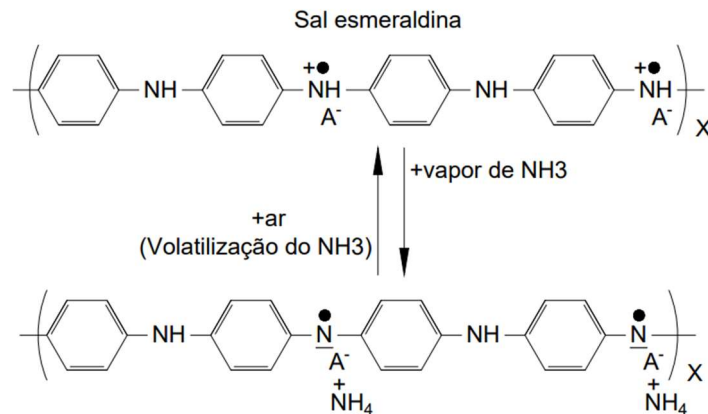
Diversos agentes oxidantes são utilizados na síntese química (persulfato de amônio (APS), cloreto de ferro III ( $\text{FeCl}_3$ ), óxido de manganésio IV ( $\text{MnO}_2$ ) etc.), em uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), ácido p-toluenosulfônico (PTSA) e ácido canforsulfônico (COSTA SILVA, 2017; MATTOSO, 1996).

### **2.7.1 Interação da Polianilina com Amônia**

O mecanismo de interação entre a polianilina e amônia para filmes finos é conhecido e difundido em várias pesquisas. Este mecanismo de interação acontece quando uma molécula de amônia interage com uma cadeia de sal de esmeraldina, ocasionando um mecanismo reversível de desprotonação da cadeia polimérica.

Na Figura 24, é mostrado esse mecanismo, cujas ligações entre os átomos de nitrogênio e hidrogênio se quebram, facilitando que o nitrogênio da molécula de amônia estabeleça uma ligação com orbital livre do próton dopante ( $\text{H}^+$ ). Em sequência, acontece a desprotonação dos átomos de nitrogênio da polianilina, abrangendo o desaparecimento dos portadores de carga (polaron), aumentando desse modo a resistividade elétrica (NICOLAS-DEBARNOT; PONCIN-EPAILLARD, 2003). A reversibilidade ocorre com a volatilização da amônia.

Figura 26 – Principais estados de oxidação da polianilina



Fonte: Adaptada de (NICOLAS-DEBARNOT; PONCIN-EPAILLARD, 2003).

## 2.8 PVDF E PANI: MATERIAIS UTILIZADOS EM SENSORES DE GÁS PARA DETECÇÃO DE AMÔNIA

É importante mencionar que a Polianilina (PAni) é amplamente empregada na produção de sensores sensíveis a diversos gases. Por isso, a literatura apresenta uma grande gama de estudos que exploram diferentes materiais como matriz polimérica em combinação com a PAni (RAHMAN *et al.*, 2022). Da mesma forma, é possível encontrar uma diversidade de estudos na literatura que empregam o poli (fluoreto de vinilideno) revestido com polianilina em aplicações relacionadas a sensores de gás de amônia.

No trabalho de Chen *et al.* (2020), foi desenvolvido um sensor de gás de amônia baseado em membranas comerciais flexíveis e porosas de PVDF/PAni revestido por polimerização *in situ*. A membrana, preparada com uma concentração de 0,1 mol/L de anilina, apresenta uma maior resposta, no entanto, não foi possível recuperar o valor de resistência original.

No trabalho de Kondawar *et al.* (2019), foi desenvolvido um sensor de gás de amônia baseado em membranas obtidas por eletrofiação de PVDF e revestidas com PAni por polimerização *in situ*. Os resultados mostraram aumentos na sensibilidade, conforme aumento da concentração de gás e tempos de resposta baixos. Para a polimerização *in situ*, foi utilizado 0,4 mol/L de anilina.

No trabalho de Wu *et al.* (2020), foi desenvolvido um sensor de gás de amônia baseado em membranas comerciais flexíveis e porosas de PVDF/PAni e Nanotubos

de Carbono de Múltiplas Paredes (MWCNT)-PVDF/PAni revestido por polimerização *in situ*. Os resultados indicam que o sensor MWCNT-PANI/PVDF possui duas vezes mais valor de resposta do que o sensor PANI/PVDF, e o tempo de recuperação foi reduzido em 7 vezes para detecção de 1 ppm de amônia.

No trabalho de Wojkiewicz *et al.* (2011), foi desenvolvido um sensor de gás de amônia com base em membranas comerciais de PVDF e revestidas com PAni por polimerização *in situ*, com uma razão molar monômero/oxidante 1/1,25. Os resultados mostraram que, com 1 ppm de amônia, a resistência elétrica do filme aumenta em mais de 11%, em relação ao seu valor inicial após 3 min. A resposta é reversível, no sentido de que a resistência aumenta sob a exposição à amônia e depois diminui após o ambiente ter sido restaurado.

No trabalho de Lv *et al.* (2021), foi desenvolvido dois sensores de gás de amônia, baseados em membranas comerciais de PVDF, revestidos com PAni por polimerização *in situ*, PVDF/PAni e, adicionalmente, utilizou-se como aditivo o poli(estireno sulfônico) (PSS) PVDF-PSS/PAni, com intuito de aumentar a resposta do sensor. Os sensores com PSS mostraram aumento na sensibilidade, todavia, em tempo de resposta e recuperação, apresentam valores similares, em torno de 160s e 400s a 1ppm de amônia, em temperatura ambiente. Os dois sensores apresentam uma excelente reprodutibilidade de resposta e recuperação.

No trabalhos de Menzel e Tudela (2022), Ryan *et al.* (2022), Menzel *et al.* (2022), Criado-Gonzales *et al.* (2021), Arias-Ferreiro *et al.* (2021), Wibowo *et al.* (2020) e Arias-Ferreiro *et al.* (2020) são apresentadas revisões atuais da utilização da PAni com intervenção de tecnologias de manufatura aditiva, em aplicações de engenharia que não são sensores de gás.

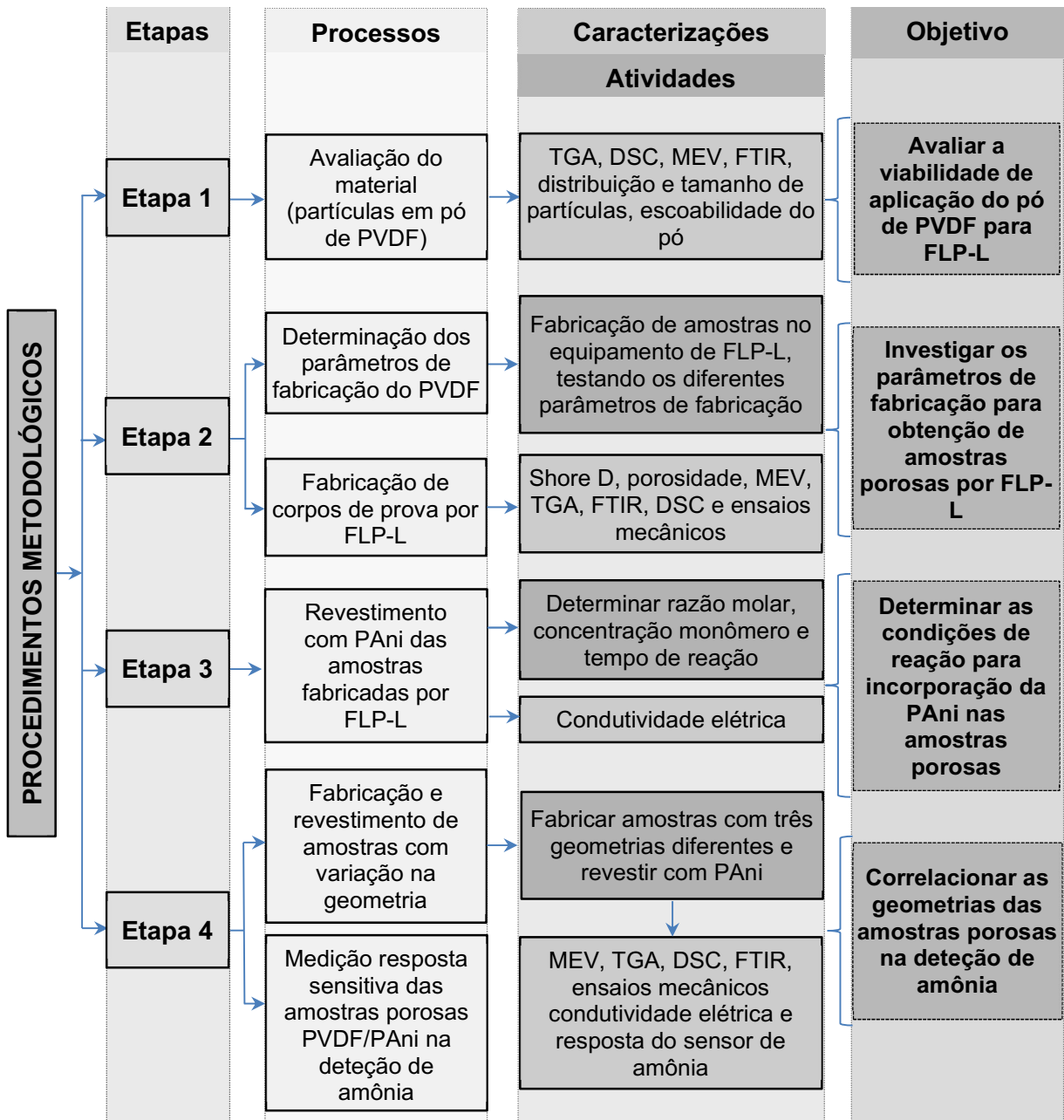
No entanto, não foram encontrados, na literatura, trabalhos que utilizam a técnica de fusão em leito de pó à laser na fabricação de corpos porosos de PVDF e com revestimento de polianilina, por polimerização oxidativa *in situ*, para aplicações em sensores de gás de amônia. Sendo assim, este estudo tem o potencial de oferecer uma contribuição significativa, tanto para a expansão da tecnologia de FLP-L em novos campos de aplicação, como para a introdução de alternativas no desenvolvimento de elementos sensíveis destinados a sensores de gás de amônia.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Este trabalho foi dividido em quatro etapas, conforme Figura 27.

Figura 27 – Etapas para desenvolvimento do trabalho



Fonte: Autor.

Para um melhor entendimento deste trabalho, um detalhamento de cada uma das quatro etapas é descrito a seguir.

### 3.1.1 Etapa 1: Avaliação das partículas de pó de PVDF

Na etapa 1, foram avaliadas as propriedades térmicas, formato das partículas e distribuição e tamanho de partículas do pó de PVDF que definem as facilidades e dificuldades para o processamento por FLP-L. Para isso, realizou-se, calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise da distribuição e tamanho das partículas, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e escoabilidade do pó.

#### 3.1.1.1 Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)

O material polimérico utilizado nessa etapa foi o poli (fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP), com nome comercial SOLEF 11010/1001, cedido pela SOLVAY, em forma de pó. Sua escolha foi devido ao formato das partículas esféricas obtidas pelo processo de extrusão (SOLVAY, 2014), o que permite o escoamento de fluxo livre no leito de pó, além das suas boas propriedades mecânicas e térmicas.

Na Tabela 2, são apresentados os principais valores de propriedades informados na ficha de especificações do fornecedor.

Tabela 2 – Principais propriedades do PVDF

<b>Características</b>		
• Copolímero	• Boa flexibilidade	• Viscosidade média
Tamanho de partícula: 100 a 120 µm		
<b>Propriedades Físicas<sup>2</sup></b>		
<b>Medição</b>	<b>Norma</b>	<b>Valores</b>
Peso específico	ASTM D792	1,75 a 1,80 g/cm <sup>3</sup>
Índice de fluidez (230 °C/5 kg)	ASTM D1238	4 a 8 g/10 min
Absorção de umidade (24 h)	ASTM D570	< 0,040%
Contração por Moldagem	-	2 a 3%

<sup>2</sup> No Anexo A, é fornecida pelo fabricante um gráfico da viscosidade aparente do fundido das partículas de pó de PVDF e uma tabela com os valores de índice de fluidez.



<b>Propriedades Térmicas</b>		
Temperatura de fusão	ASTM D3418	158 a 162°C
Temperatura de transição vítrea	ASTM D4065	-35°C
Temperatura de cristalização (pico)	ASTM D3418	115 a 130°C
Temperatura de amolecimento (vicat)	ASTM D1525	90 a 105°C
<b>Propriedades Mecânicas</b>		
Módulo de Young (23°C)	ASTM D638	800 a 1200 MPa
Resistência à tração (yield) (23°C)	ASTM D638	20 a 35 MPa
Resistência à tração (ruptura) (23°C)	ASTM D638	20 a 40 MPa
Dureza-Shore D	ASTM D2240	70 a 85
Resistência ao impacto-Charpy	ASTM D6110	150 a 250 J/m
Elongação até a ruptura	ASTM D638	200 a 600%
<b>Propriedades Elétricas</b>		
Resistividade de superfície	ASTM D257	>1.0E+14 ohms
Resistividade volumétrica	ASTM D257	>1.0E+14 ohms*cm
Constante dielétrica (23°C, 1 MHz)	ASTM D150	7 a 10

Fonte: Adaptado de Solvay (2014).

Como mencionado no item 2.2.1, para garantir reciclagem e economia no processo, foram utilizadas misturas de 50% de pó virgem e 50% de pó usado, de acordo com as recomendações de (BOURELL *et al.*, 2017; SCHMID, 2018).

### 3.1.2 Etapa 2: Determinação dos parâmetros de fabricação do PVDF

Com os dados obtidos na caracterização do pó de PVDF, foi realizado um estudo preliminar na etapa 2, que consistiu em identificar as primeiras informações do comportamento do pó em relação aos parâmetros apropriados para processamento deste polímero por FLP-L. Dado o número limitado de trabalhos disponíveis na literatura em relação aos valores ideais dos parâmetros de processamento para a fabricação de amostras livres de defeitos, foram conduzidas análises por tentativa e erro. Para essas análises, foi utilizado um modelo 3D retangular, com dimensões de 30 x 10 x 2 mm.

A análise abrangeu os seguintes parâmetros: potência do laser, velocidade de varredura, espaçamento entre linhas, espessura da camada, estratégias de varredura a laser, orientação de fabricação e temperatura no leito de pó. Em decorrência desse estudo preliminar, alguns desses parâmetros foram mantidos constantes na

fabricação das amostras finais, o que contribuiu para a redução da quantidade de testes necessários e a minimização do consumo de material.

Adicionalmente, foi realizada a medição da temperatura nas plataformas, por intermédio de um termômetro de infravermelho de marca FLUKE, modelo 62 MAX, equipamento com faixa de medição (-30°C a 500°C) e com uma precisão de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Com essa análise, foi possível verificar e comparar se a temperatura do leito estava de acordo com as leituras do sensor de temperatura do equipamento.

Após a etapa preliminar, conduziu-se um outro estudo, com variação nos parâmetros de potência do laser e velocidade de varredura, mantendo constante os seguintes parâmetros: espaçamento entre linhas, espessura de camada, estratégias de varredura do laser, orientação de fabricação e temperatura no leito de pó.

Na Tabela 3, são apresentados os valores dos parâmetros utilizados.

Tabela 3 – Parâmetros de fabricação escolhidos após estudo preliminar

Potência (%)	Potência (W)	Velocidade de varredura (mm/s)	Parâmetros constantes
20	7	60, 125, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 2500 e 3000	Espaçamento entre linhas: 0,2 mm Espessura de camada: 0,1 mm Temperatura no leito de pó: 120 °C Estratégia de varredura: linear 45° Orientação no leito: 45°
40	13		
45	23		
60	34		
80	44		

Dimensões da amostra: 30 x 10 x 2 mm

Fonte: Autor.

Neste estudo, para cada potência do laser, foram testadas as 10 velocidades de varredura e fabricados lotes de 5 amostras para cada combinação, a fim de verificar a repetitividade no processo. Para avaliar as amostras, utilizou-se os seguintes critérios qualitativos, sugeridos por Fendrich (2016):

- (i) as amostras devem possuir resistência suficiente para permitir manuseio e realização dos ensaios propostos; e
- (ii) possuir aspecto visual homogêneo (sem apresentar manchas ou evidências de combustão durante análise visual a olho nu).

Com base nos resultados evidenciados a partir desses critérios, foram aprovadas e reprovadas amostras. Adicionalmente, realizou-se uma segunda

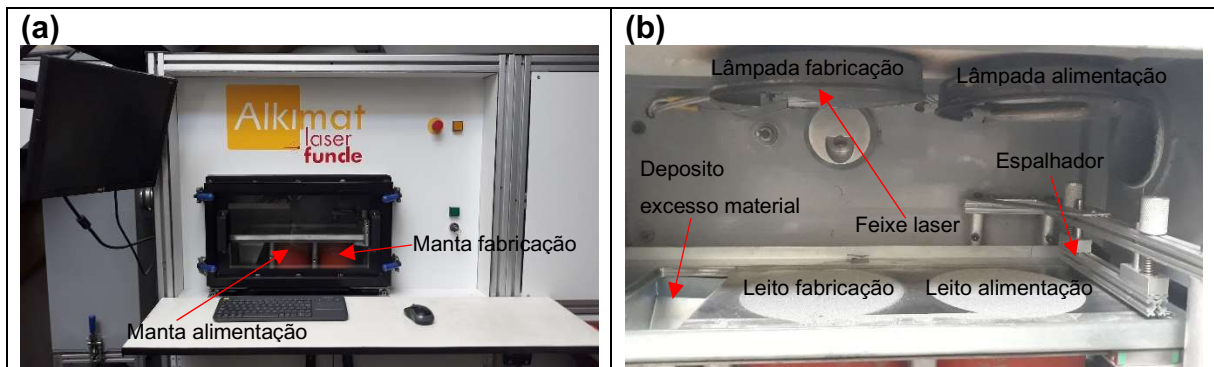
avaliação em relação à qualidade do acabamento em algumas amostras aprovadas, para isso, foram fabricadas amostras de 30 x 12 x 2 mm com texto escrito PoliCom<sup>3</sup>.

Após esse processo de avaliação, procedeu-se com a medição da porosidade e da dureza Shore D para cada lote de amostras, cujo intuito foi selecionar duas combinações de parâmetros de potência e velocidade do laser, que, posteriormente, foram utilizadas para fabricação de amostras com revestimento de PAni. Nas amostras selecionadas, realizou-se estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e ensaios mecânicos.

### 3.1.2.1 Equipamento de FLP-L para fabricação das amostras

A fabricação das amostras foi realizada no equipamento de FLP-L nomeado como “laser funde”, desenvolvido pela empresa Alkimat Tecnologia, apresentado na Figura 28, cujas principais características constam na Tabela 4.

Figura 28 – Equipamento FLP-L: (a) Parte exterior (b) Parte interior



Fonte: Autor.

<sup>3</sup> Siglas antigas utilizadas para designar ao GPMA

Tabela 4 – Características do equipamento FLP-L

<b>Características</b>	<b>Valores</b>
Tipo do laser	CO <sub>2</sub>
Potência	50 W
Diâmetro do ponto focal	350 µm
Volume efetivo do leito de fabricação	Ø120 x 105 mm
Faixa min. de espessura da camada	100 µm
Temp. na plataforma de leito	160 °C
Velocidade máx. de varredura	Até 3000 mm/s
Atmosfera protetora	Não
Interface	laser funde

Fonte: Autor.

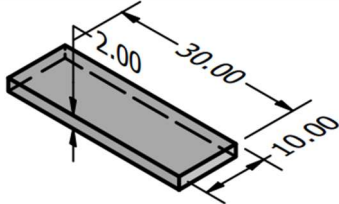
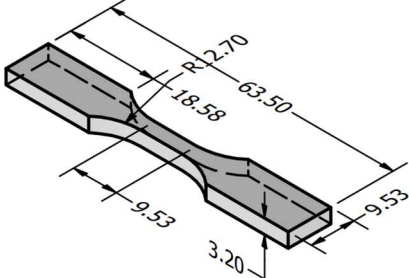
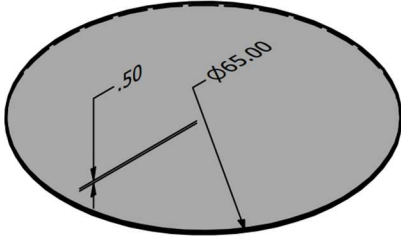
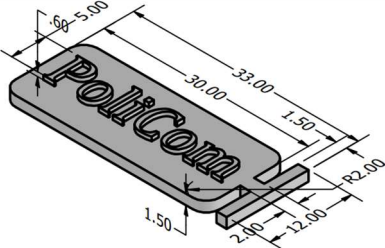
O equipamento possui um laser de CO<sub>2</sub> com uma potência nominal de 50 W. Em seu interior, há uma plataforma de fabricação e outra de alimentação de pó, ambas com resistências de aquecimento ( $T_{max} = 100^{\circ}C$ ), denominadas mantas de alimentação e fabricação, além de um depósito para o pó não processado, um sistema para espalhamento de pó, duas lâmpadas aquecedoras e um exaustor nas paredes laterais.

A interface (*laser funde*), desenvolvida pela própria empresa, permite abrir arquivos em formato stl. Esse *software* fatia a peça e permite configurações nos parâmetros de fabricação, como velocidade de varredura, potência do laser e estratégias de preenchimento, possibilitando variações desses parâmetros a cada camada. Ajustes nos tipos de preenchimento, ângulos de preenchimento e espaçamentos entre linhas, espessuras de camada, temperaturas de aquecimento das lâmpadas e controle na velocidade de espalhamento do pó são algumas das suas principais configurações.

### 3.1.2.2 *Dimensões e modelos dos corpos de prova fabricados por FLP-L*

No Quadro 3, há as dimensões, formatos dos corpos de prova e números de amostras utilizados em cada um dos diferentes ensaios/testes realizados nesta pesquisa.

Quadro 3 – Especificação das geometrias dos corpos de prova

Ensaio	# de amostras	Modelo 3D corpo de prova
Porosidade, shore D revestimento, condutividade elétrica 4 pontas e MEV	5 para cada combinação	
Tração	6 para cada combinação	
Condutividade elétrica 2 pontas	3	
Acabamento e detalhes	1 para cada combinação	
<b>Observação:</b> nas amostras para revestimento, foi desenhada uma cabeça suporte com dimensões semelhantes às aquelas mencionadas na seção 3.1.4 (Quadro 5).		

Fonte: Autor.

### 3.1.3 Etapa 3: Determinação da razão molar e concentração de monômero para revestimentos das amostras porosas fabricadas por FLP-L

Para realizar a polimerização oxidativa *in situ* da anilina, é importante conhecer a razão molar (oxidante/monômero), concentração de monômero (mol/L) e tempo de reação (h). Para identificar os maiores valores de condutividade elétrica usando o menor teor de anilina e reagentes, foram analisados três trabalhos realizados no GPMA, cujo foco é o estudo das três variáveis supracitadas.

Na Tabela 5, apresenta-se um resumo dos valores utilizados.

Tabela 5 – Razão Molar, concentração monômero e tempo reação

<b>Descrição do revestimento</b>	<b>Razão molar</b>	<b>Autor</b>
Nanofibras de Celulose Bacteriana (BC) revestidas com PANi	1/1 – 2/1 – 3/1 – 4/1 – 6/1	(MÜLLER <i>et al.</i> , 2012)
Membranas eletrofiadas de PVDF revestidas com Polipirrol (PPy)	2/1 – 4/1 – 6/1	(MERLINI <i>et al.</i> , 2014)
Membranas eletrofiadas de PVDF revestidas com PANi	3/1 para todos os estudos	(MERLINI <i>et al.</i> , 2015)
<b>Concentração monômero</b>		
Nanofibras de Celulose Bacteriana (BC) revestidas com PANi	0,1 mol/L para todos os estudos	
Membranas eletrofiadas de PVDF revestidas com Polipirrol (PPy)	0,01 – 0,02.....0,05 – 0,075 – 0,1 mol/L	
Membranas eletrofiadas de PVDF revestidas com PANi	0,05 – 0,1 – 0,2 – 0,3 – 0,4 – 0,5 mol/L	
<b>Tempo reação</b>		
Nanofibras de Celulose Bacteriana (BC) revestidas com PANi	6 – 12 – 18 – 24 – 30 – 50 – 65 h	
Membranas eletrofiadas de PVDF revestidas com Polipirrol (PPy)	6 h	
Membranas eletrofiadas de PVDF revestidas com PANi	3 – 6 – 12 – 18 – 24 h	

Fonte: Autor.

Além dos trabalhos que constam na Tabela 5, os estudos citados na seção 2.8 também foram considerados para as análises. Como ponto de partida, definiu-se uma razão molar (oxidante/monômero) de 3/1 com diferentes concentrações de monômero (0,01 – 0,05 – 0,1 – 0,3 – 0,5) mol/L e um tempo de reação de 24h. Escolha baseada no trabalho de Merlini *et al.* (2015), cujos materiais (PVDF/PAni) são similares aos utilizados neste trabalho.

Após o estudo inicial, foram utilizadas outras razões molares (1/3 – 1/2 – 1/1 – 2/1 – 6/1), mantendo constante as concentrações, com o intuito de identificar o máximo valor de condutividade elétrica. Após a obtenção da razão molar e concentração, foram testados tempos de reação de 3 – 6 – 12 – 24 – 48 – 72 - 96h. Nessa etapa, foram selecionadas duas formulações, uma com os menores reagentes e outra com os maiores, que, posteriormente, foram testados na resposta com o hidróxido de amônio.

### 3.1.3.1 Polimerização oxidativa *in situ* do monômero na presença das amostras fabricadas por FLP-L

Nesta pesquisa, utilizou-se o monômero de anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) fornecido pela NEON Comercial Ltda, com um teor de 99,95%, massa molar de 93,13 g/mol e densidade de 1,02 g/cm<sup>3</sup>. O composto químico foi destilado sob vácuo a uma temperatura de 165°C e armazenado em uma geladeira, conforme Figura 29.

Figura 29 – Esquema do processo de destilação da anilina

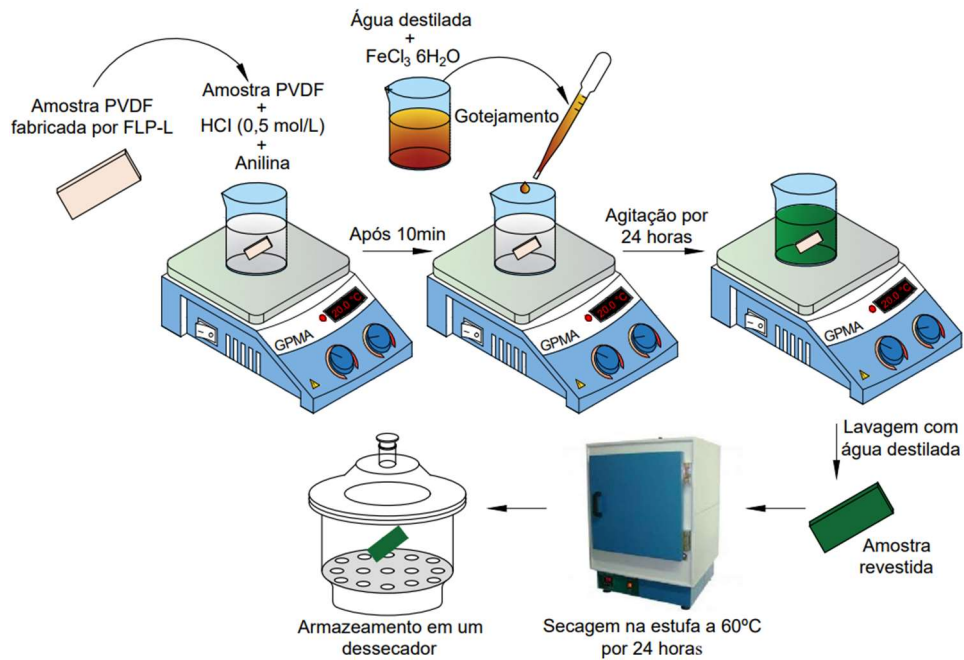


Fonte: Autor.

O revestimento das amostras obtidas pelo processo de FLP-L com PAni foi realizado por intermédio da polimerização oxidativa *in situ* da anilina, na presença das amostras de PVDF. Para síntese, utilizou-se o ácido clorídrico (HCl) e o cloreto ferrico (III) hexahidratado ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) como agentes oxidantes, ambos fornecidos pela Química Moderna.

Na Figura 30, é ilustrado o processo de polimerização oxidativa.

Figura 30 – Esquema ilustrativo da polimerização oxidativa *in situ*



Fonte: Autor.

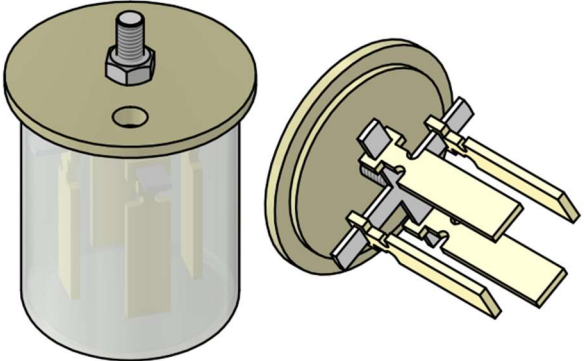
Partiu-se da inserção de uma amostra de PVDF em um béquer com solução aquosa de 0,08 L de ácido clorídrico (0,5 mol/L), em uma concentração apropriada do monômero de anilina. Após 10 min de agitação branda, foi adicionada, gota a gota, uma quantidade apropriada do agente oxidante (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), previamente dissolvido em água destilada. Realizou-se o processo de polimerização, sob agitação magnética, por 24h, em temperatura ambiente (21± 2°C). Finalmente, após o tempo de síntese, as amostras foram retiradas do béquer e lavadas com água destilada, secadas em um forno a uma temperatura de 60°C, por 24h, e armazenadas em um dessecador.

Destaca-se que foi necessário fabricar um suporte para fixar as amostras obtidas por FLP-L durante a polimerização *in situ* da anilina. O suporte foi fabricado em PLA, em uma impressora Ender 3, de fabricação de filamento fundido (FFF). Foram utilizados parâmetros *default*, fornecidos pelo fabricante do material.

No Quadro 4, é mostrado o modelo 3D CAD do suporte.



Quadro 4 – Modelo 3D do suporte para revestimento fabricado por FFF

Quantidade e nome	Modelo 3D
<p>3 Suportes para revestimentos das amostras de 30x10x2 mm e dos corpos de tração.</p>	

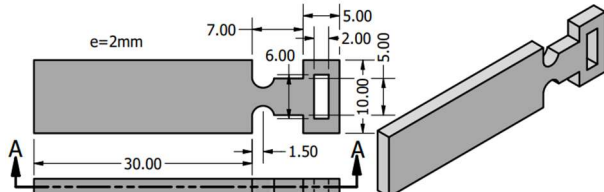
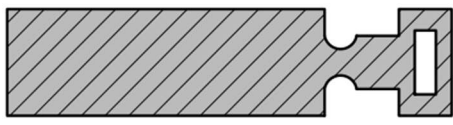
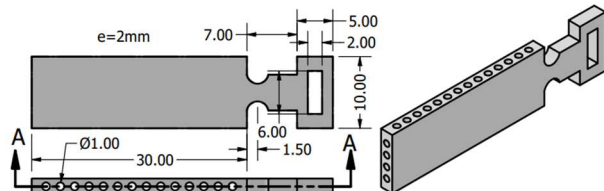
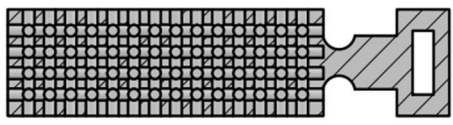
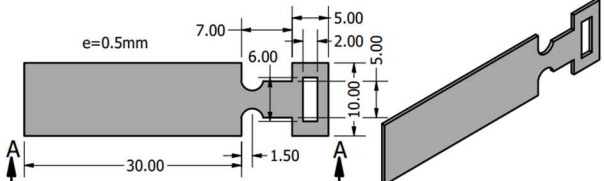
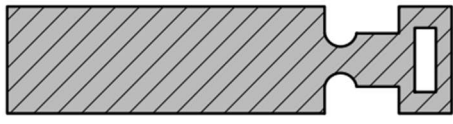
Fonte: Autor.

### 3.1.4 Etapa 4: Revestimento com PANi das amostras fabricadas por FLP-L com diferentes configurações geométricas

Nesta etapa, foram projetadas e fabricados, por FLP-L, três configurações geométricas diferentes, cujo objetivo foi avaliar se a geometria da amostra teria influência nos resultados dos testes com amônia.

No Quadro 5, são apresentados as dimensões e o formato dessas geometrias.

Quadro 5 – Modelo 3D das diferentes configurações geométricas

Nome	Vista superior e Perspectiva Isométrica	Seção
<p>Geometria 1 (G1)</p>	<p>30×10×2</p> 	<p>Seção A-A</p> 
<p>Geometria 2 (G2)</p>	<p>30×10×2</p> 	<p>Seção A-A</p> 
<p>Geometria 3 (G3)</p>	<p>30×10×0,5</p> 	<p>Seção A-A</p> 

Fonte: Autor.

A (G1) representa uma geometria volumétrica com uma espessura de 2 mm e a (G2), uma geometria com espessura de 2 mm contendo um conjunto de canais de diâmetro de 1 mm que atravessa as faces laterais (espessura), cujo intuito é de gerar caminhos para facilitar o direcionamento/deslocamento da PANi no interior da estrutura. Por fim, a(G3) representa uma geometria volumétrica com uma menor espessura (0,5 mm). Nota-se nas amostras cabeças, as quais foram utilizadas como suporte durante o processo de revestimento e, posteriormente, removidas na conclusão deste.

Após a fabricação por FLP-L, as amostras foram revestidas, via polimerização oxidativa *in situ* da anilina, e testadas suas respostas na presença do gás. O gás utilizado foi o hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), com teor de amônia de 28,60%, fornecido pela NEON Comercial Ltda.

Foram realizados testes de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificar o revestimento da PANi, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), teste de condutividade elétrica, resposta sensorial e ensaios mecânicos.

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As caracterizações se deram tanto nas partículas de pó utilizadas na etapa 1, como nos espécimes obtidos na etapa 2, 3 e 4, mediante análises descritas a seguir.

### 3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As partículas de pó de PVDF, as amostras fabricadas por FLP-L e aquelas revestidas com PANi foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo Vega 3, localizado no Laboratório de Materiais (LABMAT) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Para tornar as amostras condutoras elétricas, elas foram coladas, com fita de carbono dupla face, em um suporte; recobertas com uma fina camada de ouro, em um metalizador modelo D2 Diode Sputtering System, fabricado pela ISI (International Scientific Instruments); e observadas utilizando tensão de 10 kV.

Nessa análise, avaliou-se a morfologia das partículas de pó, o grau de coalescência das partículas nos espécimes fabricados por FLP-L, além das estruturas formadas com o revestimento com PANi. Nos espécimes fabricados por FLP-L, foram analisadas, também, as superfícies e a seção transversal que, previamente, foram fraturadas em nitrogênio líquido. Para tratamento de algumas micrografias, utilizou-se o *Software* gratuito denominado ImageJ.

### 3.2.2 Escoabilidade das partículas de pó de PVDF

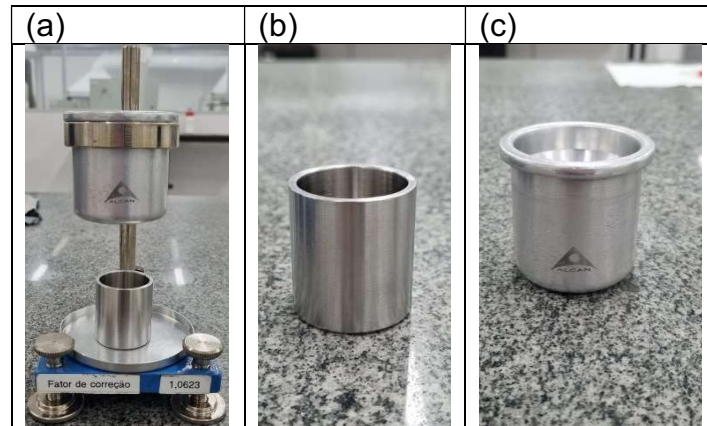
Para determinar se o polímero apresenta uma boa escoabilidade e compactação no leito de pó, foi realizado um ensaio de escoabilidade das partículas de pó, onde, utilizou-se o procedimento baseado na norma ASTM (2018), relatado no trabalho de Schmid *et al.* (2013). Para avaliar os resultados, empregou-se dois métodos, conhecidos como Índice de Carr e Fator de Hausner.

O procedimento envolveu um cilindro com volume interno padronizado em 25 cm<sup>3</sup> (Figura 31b), preenchido com as partículas de pó, por intermédio de um Funil com numeração 627-C (Figura 31c), cujo diâmetro é 4,9 mm. Posteriormente, calculou-se a massa e a densidade relativa a partir da seguinte Equação 3:

$$D = \frac{m}{V} \quad (3)$$

Onde, D é a densidade relativa em g/cm<sup>3</sup>, m é a massa em gramas, e V, o volume em cm<sup>3</sup>. Na sequência, foi realizado esse mesmo teste novamente, mas, aplicando uma força de compactação através de pequenas batidas sobre o cilindro padrão, e, por fim, medida a densidade do pó, agora compactado.

Figura 31 – (a) Equipamento armado, (b) cilindro, (c) funil



Fonte: Autor.

A realização do cálculo do Índice de Carr ( $I_{Carr}$ ) e Fator de Hausner ( $F_{Hausner}$ ), se deu a partir das Equações 4 e 5.

$$I_{Carr} = \left( \frac{D_{comp} - D_{apar}}{D_{comp}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

$$F_{Hausner} = \left( \frac{D_{comp}}{D_{apar}} \right) \quad (5)$$

Onde,  $D_{comp}$  é a densidade compactada em  $g/cm^3$  e  $D_{apar}$  é a densidade aparente em  $g/cm^3$ . Os resultados obtidos através do  $I_{Carr}$  e  $F_{Hausner}$  caracterizaram a escoabilidade das partículas, sendo que, quanto menor os valores, maior a escoabilidade do pó.

Adicionalmente, para efeito de comparação, foi testado um outro PVDF, com nome comercial Solef® 6010 *Polyvinylidene Fluoride*, fornecido pela SOLVAY, em forma de *pellets*, do qual se realizou uma moagem criogênica.

### 3.2.3 Análise de distribuição e tamanho de partículas

A análise da distribuição granulométrica e tamanho médio das partículas foi realizado nas partículas de pó de PVDF por difração a laser, em um granulômetro laser Master Sizer, modelo 3000E da Malvern, disponível no laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER), do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da UFSC. Nela, determinou-se o tamanho médio das partículas ( $D_{50}$ ) e sua distribuição,

com o intuito de verificar se são adequadas para processamento por FLP-L. O etanol foi utilizado como meio de dispersão e realizadas 5 corridas de medição.

#### **3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada no modo de reflexão total atenuada (ATR), em um espectrômetro Bruker, modelo TENSOR 27. Nessa análise, observou-se a interação de ondas eletromagnéticas na faixa do infravermelho com as partículas de pó de PVDF, além de confirmar a presença dos grupos funcionais e as possíveis alterações decorrentes da degradação nos espécimes fabricados por FLP-L.

Os espectros foram obtidos em número de onda de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ , por acúmulo de 32 varreduras, com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Essas análises foram realizadas no Laboratório de Materiais (LABMAT), do Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Catarina. As partículas de pó de PVDF foram, previamente, prensadas e analisadas em forma de pastilhas; e as amostras fabricadas por FLP-L foram analisadas em forma de filme.

#### **3.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica foi realizada nas partículas de pó do PVDF, nas amostras fabricadas por FLP-L e nas revestidas com PANi, a fim de avaliar a temperatura de degradação. As curvas termogravimétricas foram obtidas em um analisador térmico STA 449 F1 Jupiter® (NETZSCH), conduzidas sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 100 ml/min), com taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma faixa de temperatura entre 0 e 700°C, no Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### **3.2.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

As curvas DSC do pó de PVDF das amostras fabricadas por FLP-L e das amostras revestidas com PANi foram obtidas em um equipamento Jade-DSC (Perkin

Elmer 4000), pertencente ao Laboratório de Engenharia Biomecânica (LEBm) da Universidade Federal de Santa Catarina. As análises foram realizadas em atmosfera de Nitrogênio, passando por um processo de duplo aquecimento e resfriamento, a uma taxa de 10°C/min, em uma faixa de temperatura de 30 a 210°C, para determinar as temperaturas de cristalização e fusão, visando a obtenção da janela de processamento e o grau de cristalinidade.

### 3.2.7 Porosidade

A porosidade das amostras fabricadas por FLP-L foi avaliada mediante dois métodos: (i) método da porosidade teórica por densidades; e (ii) método da porosidade aparente baseado no princípio de Arquimedes.

O primeiro se deu a partir do cálculo da densidade aparente da amostra e da densidade da partícula de PVDF, sendo estimado através das Equações 5 e 6.

$$\text{Densidade aparente da amostra} = \frac{\text{massa da amostra}}{\text{Volume da amostra}} \left[ \frac{g}{cm^3} \right] \quad (5)$$

$$\text{Porosidade} = 1 - \frac{\text{densidade aparente da amostra}}{\text{densidade da partícula de PVDF}} [\%] \quad (6)$$

A massa da amostra foi obtida através de uma balança analítica de precisão digital de marca Mettler - Toledo, modelo XS205, de resolução de 0,0001 g, localizada no LABMAT. Já o cálculo do volume da amostra se deu a partir de um micrômetro digital (0,001mm), de marca Mitutoyo. O valor da densidade da partícula foi determinado utilizando o equipamento Ultrapycnometer 1200P/N, da Quantachrome Instruments, disponível no laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da UFSC. Para realização do teste, as partículas de pó ficaram 24h dentro do forno, em uma temperatura de 60°C, para que pudesse ser extraída a umidade.

Já o método da porosidade aparente, baseada no princípio de Arquimedes ou método de flutuação, estabelecida em norma britânica (BRITISH STANDARD INSTITUTION, 1993), consiste, essencialmente, em obter a massa seca, úmida e

imersa da amostra (CAMPOS *et al.*, 2018). Esse cálculo foi realizado através da Equação 7.

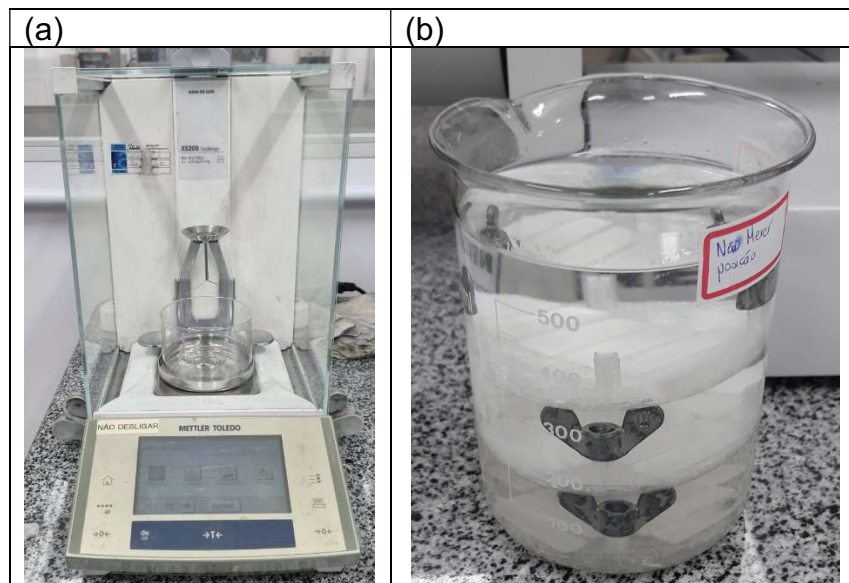
$$\text{Porosidade (\%)} = \left( \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \times [100] \quad (7)$$

Onde, Porosidade (%) é a porosidade aparente em %,  $m_u$  é a massa úmida;  $m_s$  é a massa seca; e  $m_i$  é a massa imersa (SARTONI, 2015). Para obtenção dos valores das massas, foi utilizada uma balança analítica, de precisão digital de marca Mettler - Toledo, modelo XS205, de resolução de 0,0001g, localizada no LABMAT. Nela, há um dispositivo para determinação da densidade aparente por imersão em líquidos (Figura 32a).

No processo de obtenção dessas massas, primeiramente, houve a montagem do dispositivo de pesagem, seguido pela pesagem da amostra seca, depois, pesagem da amostra úmida em álcool 70%, e, finalmente, pesagem da amostra imersa em álcool 70%, após às 24h em que permaneceu imersa em temperatura ambiente.

Para colocar as amostras em imersão por 24h, foram fabricadas 4 plataformas por fabricação de filamento fundido (Quadro 6) e colocadas dentro de um béquer de 500 ml (Figura 32b). Essas plataformas tiveram a função de ajudar na identificação das amostras, devido ao seu grande número (foram utilizadas 5 amostras para cada combinação de parâmetros).

Figura 32 – (a) Balança com equipamento de densidade aparente, (b) Béquer com plataformas das amostras imersas



Fonte: Autor.

Quadro 6 – Modelo 3D e dimensões da base para identificação de amostras

Quantidade e nome	Modelo 3D e principais dimensões <sup>4</sup>
4 Bases para identificação no teste de porosidade.	<p>The diagram shows a circular base with 10 numbered slots (1-10) arranged in a ring. Key dimensions include: <ul style="list-style-type: none"> <li>Slot width: <math>e = 4\text{mm}</math></li> <li>Slot length: <math>10.00</math></li> <li>Slot depth: <math>1.00</math></li> <li>Slot radius: <math>R30.00</math></li> <li>Slot diameter: <math>\phi 82.00</math></li> <li>Slot thickness: <math>2.00</math></li> <li>Slot spacing: <math>31.00</math></li> <li>Slot offset: <math>1.67</math></li> <li>Slot width offset: <math>11.50</math></li> <li>Slot radius offset: <math>R36.00</math></li> </ul> </p>

Fonte: Autor.

Cabe ressaltar que esse valor de porosidade pode ser comparado com os outros métodos apenas no que diz respeito à porosidade aparente, pois não fornece valores de distribuição de tamanho de poros. Ademais, entre os dois métodos de avaliação da porosidade, o método da porosidade aparente baseado no princípio de Arquimedes foi empregado como principal abordagem para avaliação da porosidade.

<sup>4</sup> Fabricados em PLA, em uma impressora Ender 3 disponível no GPMA.



### 3.2.8 Ensaio de Dureza

Os ensaios de dureza Shore D foram realizados nas amostras fabricadas por FLP-L, nele, determinou-se a dureza da superfície das amostras, sendo comparados os resultados em relação aos diferentes parâmetros construtivos utilizados na obtenção das amostras, como a potência de laser e velocidade de varredura. Para realização dos ensaios, foi utilizado um durômetro WOLTEST, modelo GS 702, com indentador específico para materiais poliméricos rígidos de 5 kg, o qual aplica a unidade de medida de Shore D de acordo com a norma ASTM D2240 (2021). O Equipamento pertence ao Laboratório de Propriedades Mecânicas (LPM) da Universidade Federal de Santa Catarina. Os testes foram realizados sobre 5 amostras para cada combinação de parâmetros, e o indentador foi pressionado sobre a amostra por 10s em três pontos diferentes.

### 3.2.9 Condutividade Elétrica

Os valores de condutividade elétrica foram obtidos pelos seguintes métodos: duas pontas, para amostras com condutividade até  $10^{-8}$  S/cm, e quatro pontas, para amostras com condutividade acima de  $10^{-8}$  S/cm. Os valores foram adquiridos em temperatura ambiente e a medição foi realizada no Grupo de pesquisa em Polímeros e Manufatura Aditiva (GPMA) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) (S/cm) foi calculada a partir da Equação 8:

$$\sigma = \frac{I \ln 2}{V} \frac{1}{\pi} \frac{1}{w} \quad (8)$$

Onde,  $I$  é a corrente (A),  $V$  é diferença de potencial elétrico (V),  $w$  a espessura (cm) e  $(\ln 2)/\pi$  é um fator de correção.

A resistividade elétrica ( $\rho$ ) ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) do material pode ser definida como o inverso da condutividade elétrica ( $\sigma$ ), de acordo com a Equação 9:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (9)$$

No método duas pontas, a condutividade foi obtida pelo método do eletrômetro, com o auxílio de um eletrômetro Keithley, modelo 6517<sup>a</sup>, e, um sistema de medida da Keithley, modelo 8009.

A resistividade elétrica ( $\rho$ ) ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) foi calculada de acordo com Equação 10:

$$\rho = \frac{\frac{(d + g)^2 \pi}{4} V}{w I} \quad (10)$$

Onde,  $w$  é a espessura da amostra (cm),  $V$  é a diferença de potencial elétrico (V),  $I$  é a corrente elétrica (A),  $d$  é o diâmetro do suporte da amostra (cm) e  $g$  é a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança (cm) (MERLINI, 2014).

A medição da condutividade elétrica, pelo método de duas pontas, permite somente amostras com formas circulares, cujo diâmetro não seja inferior a 60mm, portanto, utilizado na medição da condutividade das amostras fabricadas de PVDF puro. Para as amostras porosas PVDF/PAni, aplicou-se o método de quatro pontas. Sendo que, utilizou-se três amostras de PVDF puro e quatro amostras PVDF/PAni (para cada combinação), na medição de condutividade pelos dois métodos.

### 3.2.10 Ensaio mecânico

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em um equipamento Shimadzu, modelo Autograph AGS-X, com célula de carga de 10 kN, localizado no Departamento em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da Universidade Federal de Rio de Janeiro (UFRJ). Os corpos de prova foram submetidos a uma velocidade de deslocamento 1 mm/min, em uma câmara fechada, a uma temperatura de 25°C. O corpo de prova utilizado foi o Tipo V da norma ASTM D638 (2021).

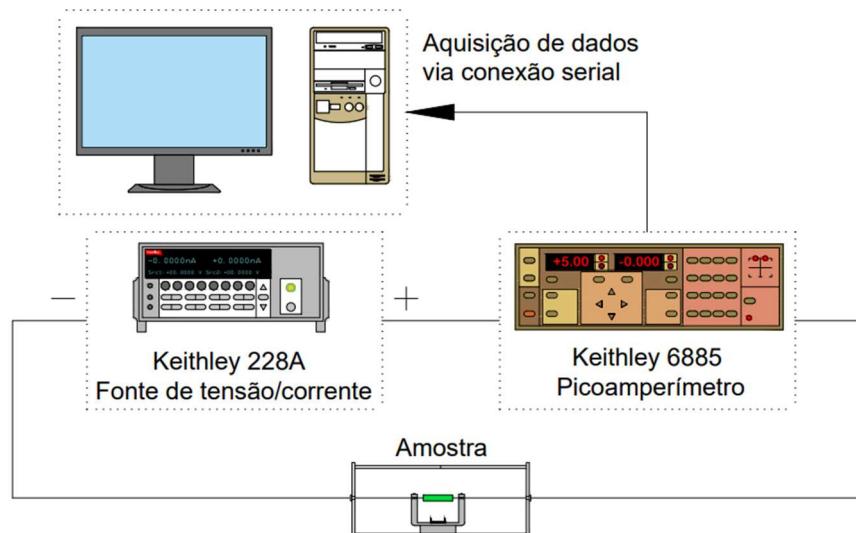
Nessa análise, avaliou-se as propriedades mecânicas dos corpos de prova fabricados, sendo que, a tensão máxima, deformação máxima e módulo elástico foram obtidos a partir das curvas tensão (MPa) *versus* deformação (%). O valor da tensão máxima (MPa) foi adquirido pela maior tensão atingida durante o ensaio, já o módulo elástico (MPa), obtido pela inclinação da curva na parte linear na região elástica, ao passo que a deformação máxima (%) correspondeu ao alongamento total que o material experimentou antes de fraturar.

### 3.2.11 Resposta sensorial na presença de hidróxido de amônio

#### 3.2.11.1 Dispositivo de medição sensorial

O dispositivo de medição sensorial é constituído de um sistema em série, na qual é utilizada uma fonte de tensão, um picoamperímetro e um mecanismo que servem de suporte da amostra a ser estudada. Na Figura 33, consta um esquema ilustrativo desse arranjo experimental.

Figura 33 – Arranjo experimental para aquisição dos dados



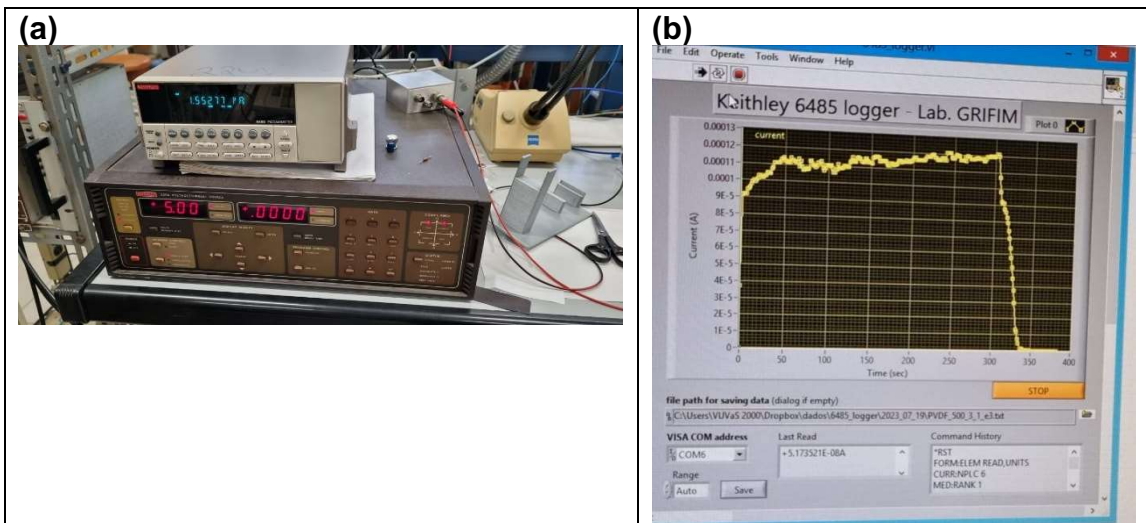
Fonte: Adaptado de Manzo Jaime (2020).

Como observado no arranjo experimental, foi empregada uma fonte de tensão Keithley, modelo 228A (Figura 34a), com escala de trabalho de  $\pm 10,00$  V e resolução de 10 mV. O valor de tensão foi ajustado manualmente durante o experimento, por intermédio de um painel frontal. O picoamperímetro empregado foi Keithley, modelo 6485 (Figura 34a), utilizado no modo de auto escala (sendo que na escala mais sensível é até 2 nA), dispondo de uma resolução de 0,01 pA e ruído típico 0,02 pA.

Nesse sistema, é possível medir correntes até 20 mA e ele possui isolamento interno de  $5 \times 10^{11} \Omega$ . A leitura de corrente elétrica foi realizada automaticamente, mediante uma conexão serial do picoamperímetro com um microcomputador, usando o *software* chamado "6485 Logger" desenvolvido pelo professor Dr. Lucio Sartori Farenzena, do departamento de Física, localizado na Universidade Federal de Santa

Catarina. Visando reduzir o ruído e aprimorar a reprodutibilidade nas medidas, cada valor registrado de corrente resulta da média de três medianas (com cinco medidas em cada mediana). Os resultados são obtidos e exibidos diretamente pelo *software* na tela do computador, na forma de uma curva de corrente (A) em função do tempo (s) (Figura 34b).

Figura 34 – (a) Fonte de tensão e picoamperímetro, (b) Interface do *software* “6485 Logger”



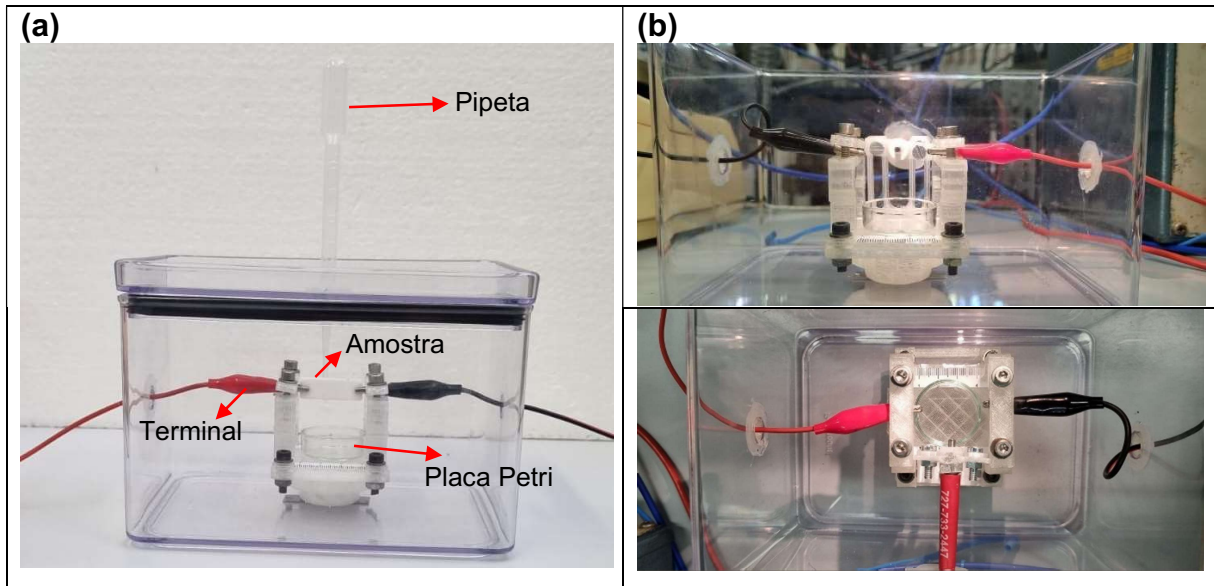
Fonte: Autor.

Conhecer as condições experimentais externas é de vital importância, considerando que mudanças bruscas na temperatura e umidade induz variação na resistência. Por esse motivo, dispôs-se externamente de um dispositivo para verificar a umidade e a temperatura, para que todos os experimentos fossem realizados nas mesmas condições.

O mecanismo que serve de suporte para testar as amostras na presença de hidróxido de amônio é formado por uma caixa de acrílico totalmente vedada, projetada e fabricada pelo grupo GPMA da UFSC. Dentro desta caixa contém um dispositivo suporte, onde é colocada a amostra a ser testada.

A Figura 35 apresenta com mais detalhes essa câmara (caixa de acrílico) e dispositivo suporte.

Figura 35 – (a) Câmara vedada, (b) dispositivo suporte da amostra



Fonte: Autor.

Na tampa da caixa de acrílico tem um pequeno orifício com tampinha para inserir a pipeta com o hidróxido de amônio, que será colocado sobre a placa de Petri. A amostra é sustentada no meio de dois terminais que são segurados por duas placas com parafusos sobre as colunas do suporte. Esse dispositivo foi projetado para deixar a amostra centrada e fixa dentro da câmara, permitindo segurá-la com largura máxima de 35 mm e o deslizamento das colunas para amostras de menor largura.

O modelo 3D CAD desse suporte é apresentado no Quadro 7.

Quadro 7 – Modelo 3D do suporte de amostras para resposta sensorial

Quantidade e nome	Modelo 3D <sup>5</sup>
1 Suporte para resposta sensorial na presença de amônia.	<p>The 3D CAD model shows a yellow-colored support structure. The perspective view on the left shows a central white cylindrical component held between two vertical supports. The top-down view on the right shows the base of the structure with four screws and a central opening.</p>

Fonte: Autor.

<sup>5</sup> Fabricados em PLA, em uma impressora Ender 3 disponível no GPMA.

### 3.2.11.2 *Medição da resposta sensorial*

Para realização dos testes, as amostras porosas PVDF/PAni foram fixadas no suporte, por meio de dois terminais dentro da câmara vedada. Para iniciar, ajusta-se uma tensão elétrica de 5 volts, e espera a estabilização da corrente elétrica até uns 300s aproximadamente, após esse tempo, coloca-se 1 ml de hidróxido de amônio dentro da câmara vedada, deixando atuar por aproximadamente 300 s, depois, retira-se o hidróxido de amônio e finaliza o teste. Neste estudo, foi realizado somente um ciclo, onde todos os testes foram realizados em uma temperatura de aproximadamente 25°C e uma umidade relativa de 46 %, sendo obtida uma curva da corrente elétrica (A) em função do tempo (s).

A fim de mensurar a resposta sensorial, foram obtidas curvas de resistência elétrica ( $\Omega$ ) em função do tempo (s), a partir de uma tensão elétrica de 5 volts. Escolha baseada na dissertação de Manzo Jaime (2020), que estudou o comportamento ôhmico em membranas eletrofiadas de PMMA revestidas com PAni.

O cálculo da sensibilidade (S) das amostras foi estudado conforme o método proposto por Devikala, Kamaraj e Arthanareeswari (2019), obtido através da Equação 11.

$$S = \frac{R_M}{R_0} \quad (11)$$

Onde,  $R_0$  é o valor da resistência inicial da amostra, sem contato com o gás (hidróxido de amônio), e  $R_M$  é o valor da resistência máxima alcançada pela amostra quando interage com o gás.

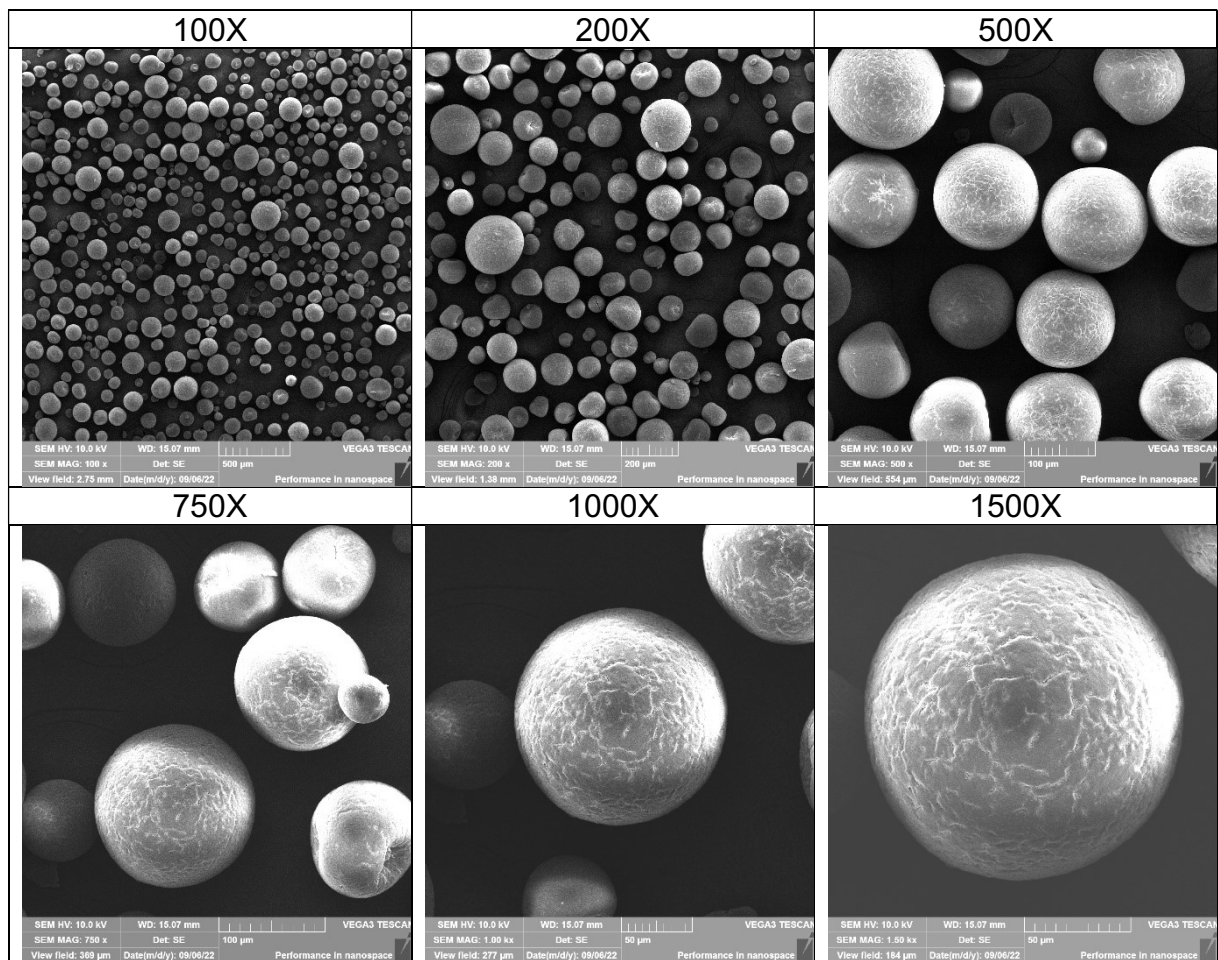
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ETAPA 1: AVALIAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE PÓ DE PVDF

#### 4.1.1 Etapa 1: Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 36, são apresentadas micrografias de imagens obtidas por MEV do pó de PVDF, com magnificação de 100, 200, 500, 750, 1000 e 1500 vezes, respectivamente.

Figura 36 – Micrografias obtidas por MEV do pó de PVDF



Fonte: Autor.

Nessas micrografias, é possível observar o formato quase esférico das partículas de pó de PVDF, corroborando com a informação fornecida pelo fabricante (apresentada na seção 3). A análise evidenciou a diversidade de tamanhos das

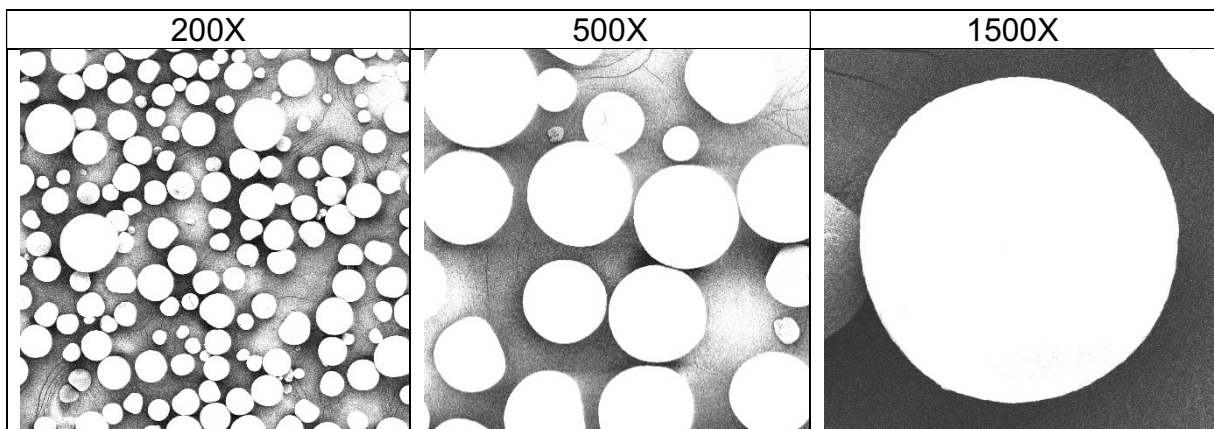
partículas presentes no pó, proporcionalmente menores e maiores (item 4.1.3). Como discutido no item 2.3.4 desta pesquisa, esse formato específico das partículas de PVDF é decorrente do seu processo de extrusão, método utilizado para obtenção destas (AMADO BECKER, 2016; HEJMADY et al., 2021; SCHMID, 2018).

De acordo com estudos realizados por Schmid, Amado e Wegener (2015), as partículas que apresentam um formato esférico e superfície lisa, tornam-se adequadas para o processamento por FLP-L, devido a uma maior facilidade de escoabilidade e distribuição homogênea no leito de pó.

Nas micrografias com aumento de 1000X e 1500X, é possível observar uma superfície lisa com imperfeições, assim como foram encontrados nos trabalhos realizados por Fendrich (2016) e Guedert Batista (2022), cujas micrografias de diferentes PA 12, fornecidas exclusivamente para processamento por FLP-L, também continham essas imperfeições na superfície. Portanto, os resultados do formato da partícula de PVDF obtidos nesta pesquisa sugerem uma resposta favorável na fluidez das partículas no leito de pó.

A Figura 37 mostra as micrografias com aumentos de 200X, 500X e 1500X, que foram tratadas pelo *software* ImageJ, com intuito de obter uma melhor visão da circularidade da partícula. Além disso, a micrografia com aumento de 200X foi utilizada para realizar o cálculo aproximado da circularidade ( $C_{cir}$ ), relação de aspecto ( $A_R$ ) e solidez ( $S_{sol}$ ), mencionado no item 2.3.4 desta tese.

Figura 37 – Micrografias tratadas em ImageJ



Fonte: Autor.

O resumo desses resultados, juntamente com seu desvio padrão (DP), constam na Tabela 6. Esses resultados foram gerados automaticamente pelo *software*



(ImageJ), podendo ser calculados pelas equações mencionadas na Figura 15 (item 2.3.4). A micrografia tratada e os dados obtidos são disponibilizados no Apêndice A.

Tabela 6 – Resultados da forma das partículas de PVDF

$C_{cir}$	DP	$A_R$	DP	$R_{endo}$	DP	$S_{sol}$	DP
0,962	0,028	1,097	0,086	0,916	0,063	0,967	0,011

\*Foram utilizadas 119 partículas da micrografia 200X para os cálculos (Apêndice A).

Fonte: Autor

De acordo com Schmid, Vetterli e Wegener (2019), para processamento por FLP-L, é recomendado que as partículas de pó apresentem um valor próximo de 1 para  $C_{cir}$ ,  $A_R$ ,  $R_{endo}$  e  $S_{sol}$ . Neste caso, os resultados estão próximos de 1, indicando a presença de partículas arredondadas, circulares, bastante equiaxiais e regulares, sem a presença de flocos e fibrilas em suas superfícies, portanto, em relação à propriedade da forma da partícula, é possível afirmar que essas partículas são favoráveis para seu processamento por FLP-L. Para efeitos de comparação, um hexágono apresenta aproximadamente um  $C_{cir}(0,906)$ ,  $A_R(1,154)$ ,  $R_{endo}(0,826)$  e  $S_{sol}(0,826)$ .

Tendo isso posto, destaca-se que, no trabalho de Berretta, Ghita e Evans (2014), foi realizado o cálculo de matérias comerciais, como PA 2200 virgem, PA 2200 usada, PEK HP3, PEEK 450PF e PEEK 150PF, mas os resultados são inferiores aos obtidos neste trabalho, devido, principalmente, aos formatos não esféricos das partículas.

#### 4.1.2 Etapa 1: Escoabilidade das partículas de pó de PVDF

Na Tabela 7, constam os resultados da escoabilidade, de acordo com a avaliação do Índice de Carr e Fator de Hausner. Foi testado um outro PVDF, obtido por moagem criogênica, para efeitos de comparação.

Tabela 7 – Valores de Índice de Carr e fator Hausner

Polímero	Índice de Carr (%)	Fator de Hausner (FH)
PVDF (partículas esféricas)	18	1,22
PVDF (moagem criogênica)	35	1,56

Fonte: Autor

A Tabela 8 apresenta os valores e especificações sobre o  $I_{Carr}$  e  $F_{Hausner}$ , que indicam o nível de escoabilidade das partículas.

**Tabela 8 – Especificações do Índice de Carr e Fator de Hausner**

Escoabilidade	Índice de Carr (%)	Fator de Hausner
Excelente	0 – 10	1,00 – 1,11
Bom	11 – 15	1,12 – 1,18
Aceitável	16 – 20	1,19 – 1,25
Tolerável	21 - 25	1,26 – 1,34
Pobre	26 – 31	1,35 – 1,45
Muito pobre	32 – 37	1,46 – 1,59
Extremamente pobre	>38	>1,60

Fonte: (SONAWANE; PATHAK; PRADHAN, 2021).

A partir dessa tabela e dos resultados apresentados na Tabela 7, constata-se que as partículas de pó de PVDF apresentam uma escoabilidade aceitável. De acordo com Schmid *et al.* (2013), valores de  $F_{Hausner} < 1,25$  apresentam um fluxo livre no leito de pó, enquanto, os valores de  $F_{Hausner} > 1,4$  demonstram problemas de fluidez do pó no leito. Portanto, as partículas de PVDF são favoráveis para processamento por FLP-L, não havendo a necessidade de utilizar sílicas para melhorar a fluidez.

O PVDF utilizado para comparação apresentou uma escoabilidade muito pobre, devido ao processo de moagem criogênica. No trabalhos de Lupone *et al.* (2021) e Schmid *et al.* (2013), foram testadas várias Poliamidas 12 comerciais, utilizadas, especificamente, para processos de FLP-L, e os valores de  $F_{Hausner}$  ficaram entre 1,14 e 1,22, faixa condizente com o do PVDF utilizado nesta pesquisa..

#### **4.1.3 Etapa 1: Análise de distribuição e tamanho de partículas**

Na Figura 38, há a curva da distribuição e tamanho das partículas do pó de PVDF, ao passo que, na Tabela 9, exibem-se os resultados referentes aos valores  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$ , que correspondem aos pontos de 10%, 50% e 90% nas curvas cumulativas de distribuição de partículas (ZHU *et al.*, 2016).

Figura 38 – Curva de distribuição e tamanho de partículas do pó de PVDF

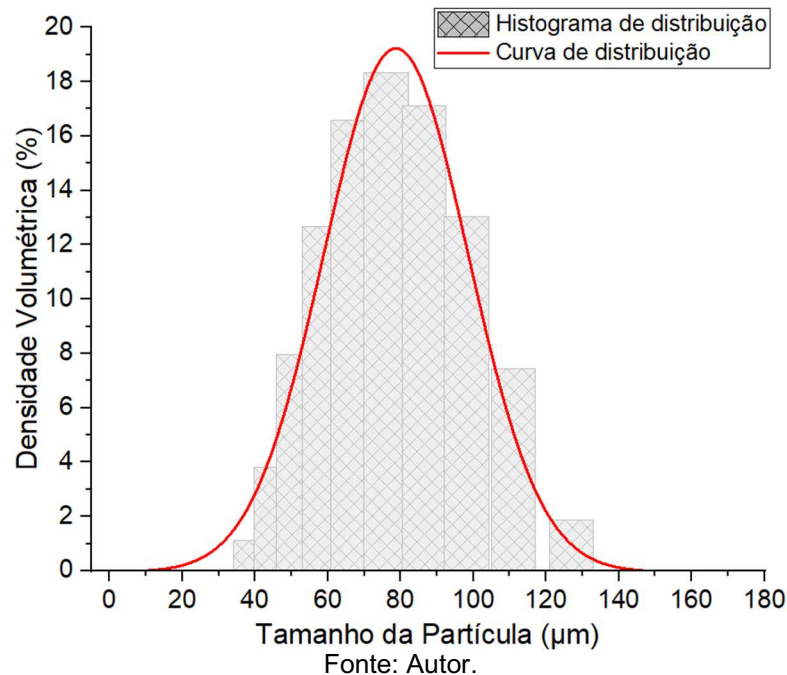


Tabela 9 – Valores obtidos na distribuição e tamanho de partículas

Tamanho e distribuição	Valor (µm)
D <sub>10</sub>	56
D <sub>50</sub>	80
D <sub>90</sub>	111

Fonte: Autor.

Na Figura 38, é possível observar uma curva unimodal, simétrica e com uma tendência estreita. Como mencionado no item 2.3.5 desta pesquisa, para garantir uma alta densidade de empacotamento das partículas, é desejável uma distribuição unimodal, simétrica e ampla (GAN *et al.*, 2020). Essa tendência estreita se deve ao fato de que não existem volumes de partículas pequenas e grandes, ocasionando um estreitamento na curva, o que pode ser explicado pelos valores obtidos na Tabela 9, onde, 10% das partículas são menores do que 56 µm (D<sub>10</sub>), 50% são menores do que 80 µm (D<sub>50</sub>) e 90% são menores do que 111 µm (D<sub>90</sub>). Sendo que, geralmente, D<sub>50</sub> é utilizado para representar o tamanho médio das partículas (ZHU *et al.*, 2016).

Como mencionado na seção 2, existem autores na literatura que recomendam tanto o D<sub>50</sub> na faixa entre 20 e 80 µm (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2015) como entre 45 a 90 µm (GAN *et al.*, 2020). Sendo assim, o D<sub>50</sub> do PVDF está dentro das faixas sugeridas. No entanto, cabe ressaltar que, dependendo das aplicações na fabricação da peça, essas faixas sugeridas podem sofrer variação.

#### 4.1.4 Etapa 1: Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR do PVDF são mostrados na Figura 39. Nesse gráfico, é possível identificar as diferentes bandas características da fase amorfa e diferentes fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ . As bandas de absorção 1402 e 871  $\text{cm}^{-1}$  são características da fase amorfa, atribuídas ao estiramento vibracional C-F, e a banda em 1180  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada às ligações C-C (GARCIA LEÃO, 2018; KIM *et al.*, 2011; MERLINI, 2014). Os picos de 611, 759, 795, 854, 976, 1147 e 1423  $\text{cm}^{-1}$  são característicos da fase  $\alpha$  (BOCCACCIO *et al.*, 2002; BORMASHENKO *et al.*, 2004; CAI *et al.*, 2017; CUI *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2012), enquanto, as bandas de absorção 840, 1066 e 1276  $\text{cm}^{-1}$  representam o espectro característico da fase  $\beta$  (BHUNIA *et al.*, 2014; BOCCACCIO *et al.*, 2002; CAI *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2022; KIM *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2012). A fase  $\gamma$  está representada pela banda 1207  $\text{cm}^{-1}$  (GARCIA LEÃO, 2018; NASCIMENTO, 2015). Na tabela 10, são apresentadas um resumo das bandas com as vibrações correspondentes.

Figura 39 – Atribuição das principais bandas de absorção do pó de PVDF e seus respectivos grupos funcionais

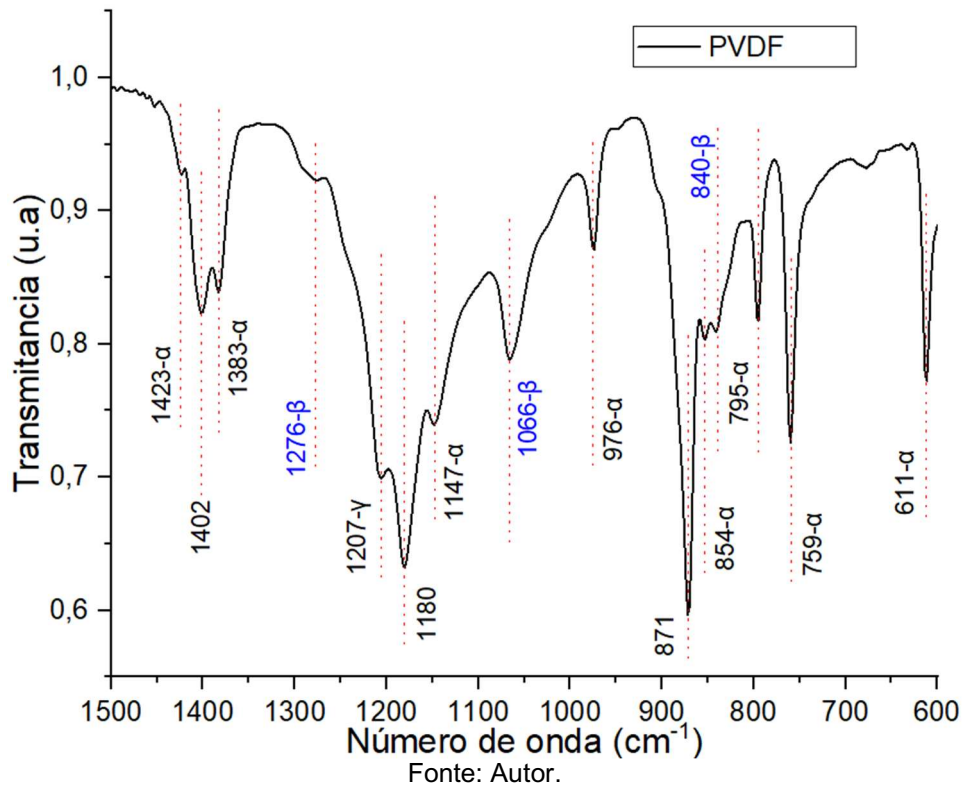


Tabela 10 – Bandas características do PVDF

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Fase	Grupo e modo vibracional
611	$\alpha$	$\omega$ do grupo CF <sub>2</sub> - $\omega$ do grupo CCC
759	$\alpha$	$\omega$ do grupo CF <sub>2</sub> + $\omega$ do grupo CCC
795	$\alpha$	r do grupo CF <sub>2</sub>
840	$\beta$	r do grupo CH <sub>2</sub> - V <sub>a</sub> do grupo CF <sub>2</sub>
854	$\alpha$	r do grupo CH <sub>2</sub>
976	$\alpha$	r do grupo CH <sub>2</sub>
1066	$\beta$	$\omega$ do grupo CF <sub>3</sub>
1147	$\alpha$	V <sub>a</sub> do grupo CC - V <sub>s</sub> do grupo CF <sub>2</sub>
1207	$\gamma$	V <sub>a</sub> do grupo CF <sub>2</sub> - $\omega$ do grupo CH <sub>2</sub>
1276	$\beta$	$\omega$ do grupo CF
1383	$\alpha$	$\omega$ do grupo CH <sub>2</sub> + $\omega$ do grupo CH <sub>2</sub>
1423	$\alpha$	$\omega$ do grupo CH <sub>2</sub> - $\omega$ do grupo CH <sub>2</sub>

r: balanço       $\omega$ : deformação angular       $\omega$ : vibração  
V<sub>a</sub>: estiramento assimétrico      V<sub>s</sub>: estiramento simétrico

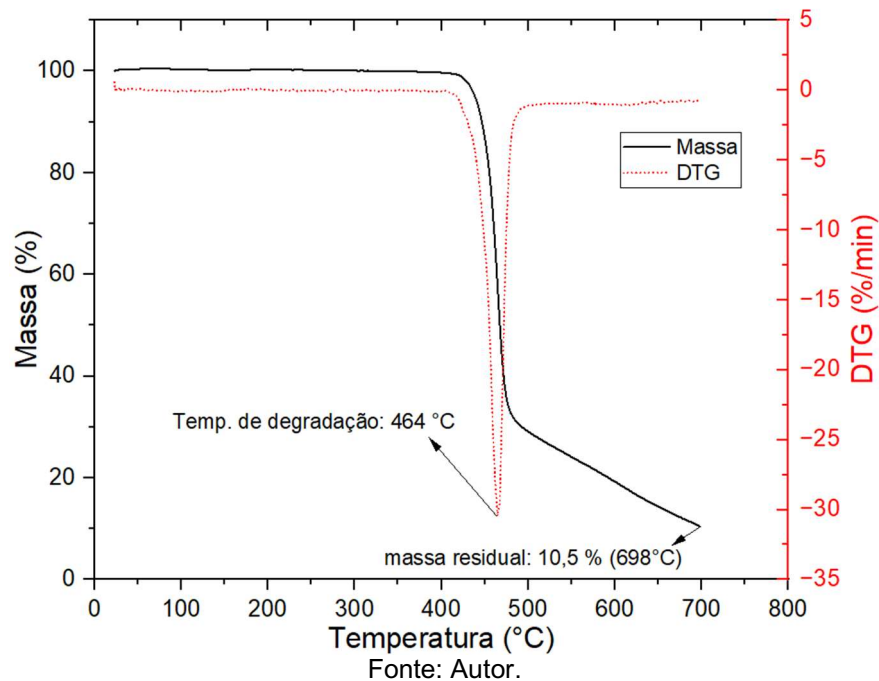
Fonte: (BHUNIA *et al.*, 2014; KOCHERVINSKII, 1996; SIM; MAJID; AROF, 2012; SIMÕES, 2009).

No gráfico da Figura 39, realizou-se um corte entre 1500 e 600 cm<sup>-1</sup>, por intermédio do *software* OriginPro2023b, para identificação dos principais espectros de banda analisados nesta pesquisa. O gráfico com os demais espectros de banda consta no Apêndice B.

#### 4.1.5 Etapa 1: Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 40, são apresentadas as curvas de variação de massa, em função da temperatura, e a 1ª Derivada (DTG). Observa-se que o pó de PVDF, desde a temperatura ambiente até 400°C, não sofreu perda de massa. Em um primeiro estágio, após os 400°C, sofre uma perda pequena, correspondente à evaporação do ácido fluorídrico (HF) (ZUCOLOTTO *et al.*, 2004), mas, depois dos 420°C, verifica-se uma perda de massa de, aproximadamente, 90%, sendo que a taxa em que a degradação é máxima ocorre na temperatura de 464°C, relacionada à quebra de ligações primárias da cadeia estrutural do polímero. Em 698°C, o gráfico mostra a presença de uma massa residual de 10,5%.

Figura 40 – Análise TGA das partículas de pó de PVDF

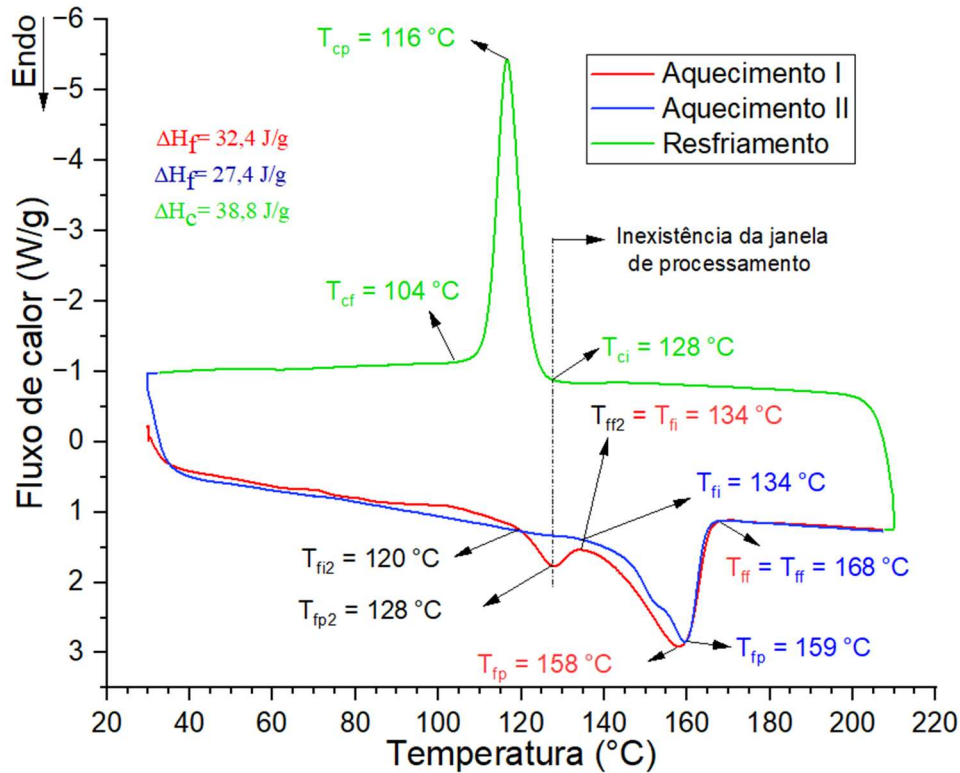


Em relação ao valor de temperatura de degradação, resultados similares são obtidos pelo fabricante (curva disponibilizada no Anexo B) e também pela literatura (GONÇALVES DE LEÃO, 2017). Conhecer a temperatura de degradação do pó de PVDF é fundamental para escolha da temperatura do leito de pó na câmara, uma vez que não se deve ultrapassar a temperatura de degradação do material na fabricação das amostras.

#### 4.1.6 Etapa 1: Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para determinar a temperatura no leito de pó e estabelecer a “Janela de processamento” das partículas de pó de PVDF, foi realizado o DSC, apresentado na Figura 41. Na curva de DSC, identifica-se que foram realizados dois aquecimentos e um resfriamento: o primeiro aquecimento (linha vermelha) foi utilizado para determinar a temperatura do leito de pó e o segundo aquecimento (linha azul), para eliminar o histórico térmico do material e determinar o grau de cristalinidade das partículas de pó de PVDF.

Figura 41 – Análise DSC das partículas de pó de PVDF



Fonte: Autor.

Considerando a curva do aquecimento I, é possível identificar dois picos endotérmicos, o pico menor tem temperatura de fusão inicial 2 ( $T_{fi2}$ ) de  $120^\circ\text{C}$ , pico de temperatura de fusão 2 ( $T_{fp2}$ ) de  $128^\circ\text{C}$  e temperatura de fusão final 2 ( $T_{ff2}$ ) de  $134^\circ\text{C}$ . O pico maior possui temperatura de fusão inicial ( $T_{fi}$ ) de  $134^\circ\text{C}$ , pico de temperatura de fusão ( $T_{fp}$ ) de  $158^\circ\text{C}$  e temperatura de fusão final ( $T_{ff}$ ) de  $168^\circ\text{C}$ .

O menor pico, apresentado no aquecimento I, está relacionado ao histórico térmico nas partículas de pó, decorrente do seu processo de extrusão. Esse pico duplo de fusão, já relatado na literatura, possui diversas origens possíveis: à transição vítrea superior, transição de fase, à reorganização dentro dos cristais  $\alpha$ , à fusão de domínios para-cristalinos ou aos movimentos moleculares correspondentes a um relaxamento  $\alpha$  na interface cristalina / amorfa (LIPSA et al., 2023; MERLINI et al., 2014). E, conforme Dillon *et al.* (2006) e Atanassov *et al.* (2014), esses duplos picos no PVDF podem resultar de diferentes ligações 'cabeça-cabeça' ou 'cauda-cauda', que estipulam diferentes micro homogeneidades de configuração das cadeias, que afetam seu empacotamento na fase cristalina e seu comportamento termodinâmico. Esse segundo pico desaparece no aquecimento II, devido à eliminação do histórico térmico.

No aquecimento II (linha azul), obtiveram-se os seguintes valores: temperatura de fusão inicial ( $T_{fi}$ ) de 134°C, pico de temperatura de fusão ( $T_{fp}$ ) de 159°C e temperatura de fusão final ( $T_{ff}$ ) de 168°C. No resfriamento (linha verde), a temperatura de cristalização inicial foi ( $T_{ci}$ ) de 128°C, o pico de temperatura de cristalização ( $T_{cp}$ ) de 116°C e a temperatura de cristalização final ( $T_{cf}$ ) de 104°C.

Considerando a presença do pico de  $T_{fp2}=128^\circ\text{C}$ , é possível afirmar a inexistência da janela de processamento, decorrente de seu histórico térmico. De acordo com Schmid, Amado e Wegener (2014), se o intuito for a obtenção de peças densas, esse resultado, pode ser um indicativo de dificuldade, já que a temperatura no leito de pó deve ser mantida o mais próxima possível da temperatura de fusão inicial ( $T_{mi}$ ). Nesta pesquisa, como almeja-se porosidade, essa janela de processamento não se mostra determinante.

A partir dos resultados de DSC, foi calculado o grau de cristalinidade do polímero em pó, determinada de acordo com a Equação 12.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 * \phi} \times 100\% \quad (12)$$

Onde,  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra em J/g e  $\Delta H_m^0$  é a entalpia de fusão do PVDF-HFP 100% cristalino em J/g, que é de 104,7 J/g (ATANASSOV *et al.*, 2014), e  $\phi$  é a fração em massa do PVDF na mistura. As entalpias de fusão e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) são exibidos na Tabela 11.

Tabela 11 – Grau de cristalinidade do pó de PVDF

PVDF em pó	Aquecimento I				Aquecimento II			Resfriamento	
	Tf1 (°C)	Tf2 (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Xc (%)	Tf1 (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Xc (%)	Tc (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
	128	158	32,4	31	159	27,4	26	116	38,8

Fonte: Autor.

O grau de cristalinidade apresentado pelas partículas de pó de PVDF foi de 26%, valor próximo aos obtidos por Atanassov *et al.* (2014) com o mesmo material, e utilizando o segundo aquecimento, no entanto, diferente em relação ao valor fornecido pelo fabricante (35 a 37%), utilizando o primeiro aquecimento. O valor de  $X_c$  é 20% inferior em relação aos valores obtidos com a PA 12, amplamente utilizada na FLP-L. Contudo, segundo Zhu *et al.* (2016), materiais com graus de cristalinidade baixos



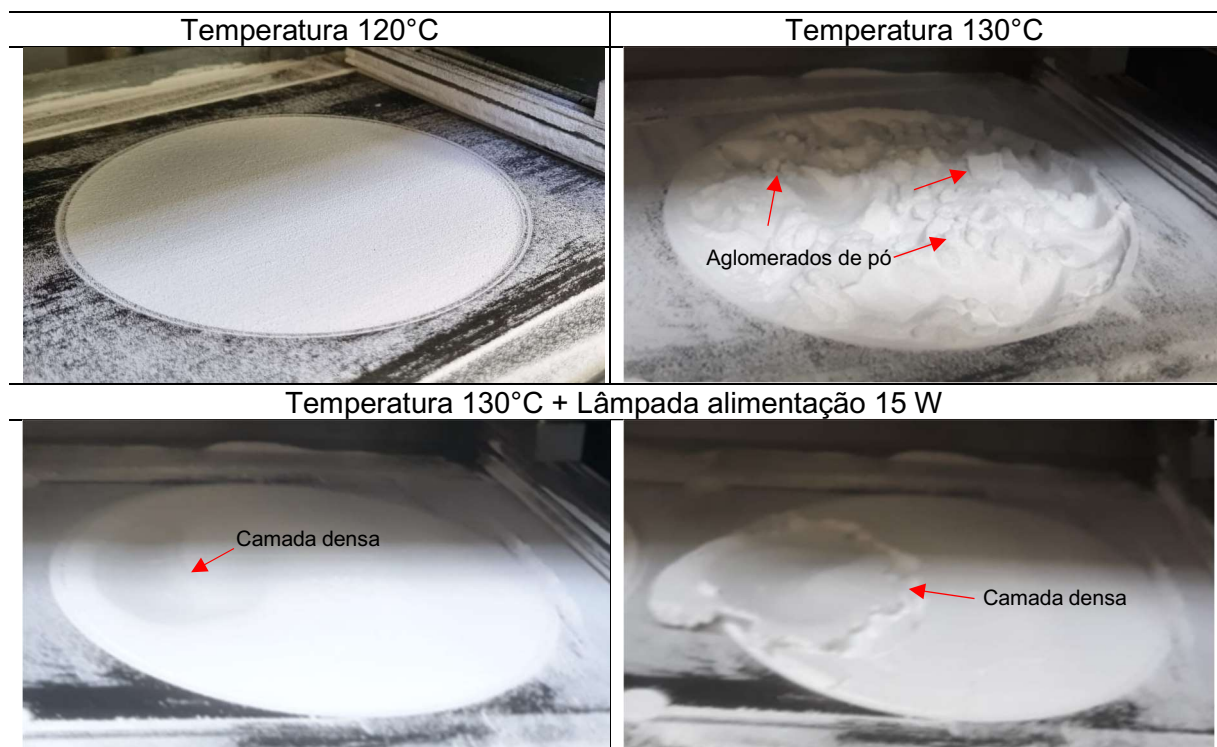
reduzem o risco de encolhimento e deformação da peça no leito, e, portanto, tornam-se adequados para processos por FLP-L.

## 4.2 ETAPA 2: DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE FABRICAÇÃO

### 4.2.1 Etapa 2: Determinação dos parâmetros de fabricação do PVDF

Como mencionado no item 3.1.2, para determinar os parâmetros de fabricação foi realizado um estudo preliminar. Neste observou-se que, para que as partículas de pó do PVDF possam ter um escoamento livre ou escoar com facilidade no leito, o valor de temperatura da lâmpada de fabricação deve ser de, no máximo, 120°C (valor configurado no *software*), a lâmpada de alimentação desligada (valor configurado no *software* em Watts), e a temperatura das mantas da plataforma de alimentação e fabricação deve ser mantida em 50°C (valor ajustado diretamente em circuito externo liga-desliga existente na parte traseira da máquina). Alguns dos resultados obtidos neste estudo preliminar observa-se nas Figuras 42 e 43.

Figura 42 – Comportamento das partículas em diferentes situações de aquecimento no leito de alimentação



Fonte: Autor.

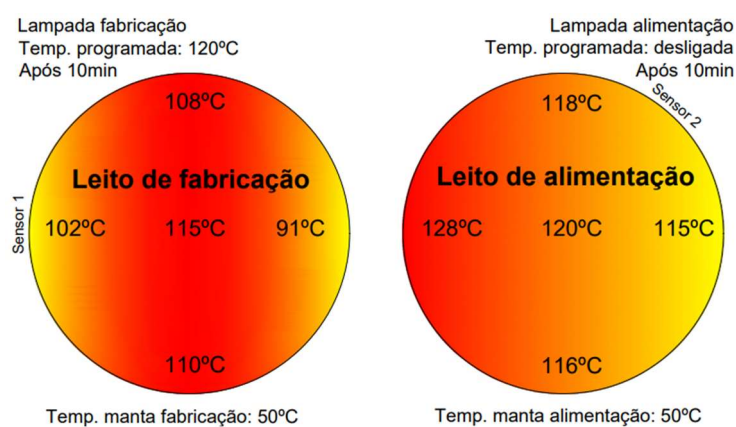
Na Figura 42, há imagens do comportamento das partículas de pó com a lâmpada de fabricação ligada, nas temperaturas de 120°C e 130°C (sem e com lâmpada de alimentação no valor de 15 W), evidenciando as diferenças observadas.

No caso de 120°C, nota-se uma distribuição mais homogênea do pó, ocasionado por um escoamento de pó livre no leito. Já a 130°C, é possível observar a formação de aglomerados de pó que não se dispersam no leito da câmara, e quando a lâmpada de alimentação é ligada, uma camada densa é formada na superfície, dificultando ou mesmo impedindo ainda mais o espalhamento do pó. Estes resultados podem ser corroborados pelo aquecimento I da curva DSC (item 4.1.6), onde pode ser observado o menor pico endotérmico ocorrendo em uma temperatura de 128°C, ocasionando a formação dos aglomerados que comprometem a fluidez do pó.

Em relação as temperaturas nas mantas, quando estas excederam os 50°C, ocorreu um travamento nas plataformas, impedindo o movimento ascendente e descendente, necessários no processo de confecção das camadas. Esse problema foi evidenciado com maior frequência na plataforma de fabricação, devido à formação de uma camada densa de pó fundido, entre o substrato de poliamida e a área lateral do cilindro.

Na Figura 43, é exibido o registro das temperaturas reais medidas nos leitos de pó. Conforme evidenciado, as temperaturas nos leitos apresentam variações não homogêneas e seus valores são divergentes dos registrados pelo sensor de temperatura da máquina.

Figura 43 – Temperaturas nas plataformas de fabricação e alimentação



Fonte: Autor.

Essa inhomogeneidade pode ser atribuída à localização dos sensores (sensor 1 e 2) na leitura da temperatura nos leitos. Com base no valor de temperatura de

128°C, no lado esquerdo do leito de alimentação, é possível explicar a formação da camada densa (Figura 42).

Para processamento do PVDF, foi escolhida uma camada de 0,1 mm de espessura do material, a menor permitida pelo equipamento, a fim de assegurar a coalescência das partículas entre as camadas, minimizando o efeito de escada e garantindo um acabamento superficial aprimorado.

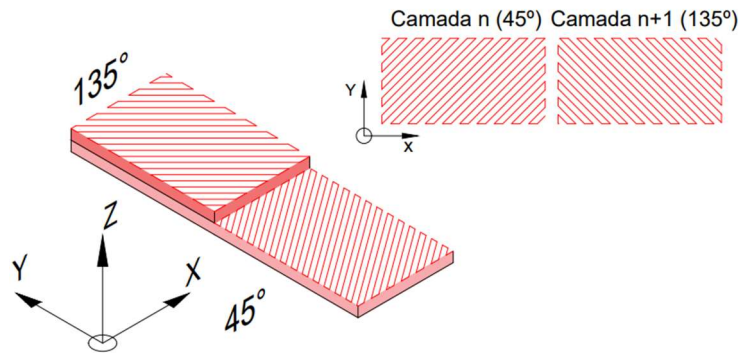
O espaçamento entre linhas utilizado foi de 0,2 mm, valor comumente utilizado na PA 12 (GUEDERT BATISTA, 2022) e diretamente vinculado ao diâmetro do ponto focal (0,35 mm) do equipamento, conforme ilustrado na Figura 44. O intuito foi abranger completamente a superfície do pó com o ponto focal do laser, evitando vazios. Com 0,2 mm de espessura, ocorre uma sobreposição de cerca de 43% em cada trajeto percorrido, o que é suficiente para cobrir a superfície por completo.



Fonte: Autor.

Na Figura 45, é apresentada a estratégia de varredura utilizada, conhecida como "tipo raster." Essa estratégia envolve uma inclinação de 45° em relação ao eixo X e uma alternância de 90° no ângulo raster entre camadas consecutivas. Além disso, ela se baseia em deslocamentos lineares paralelos alternados, formando uma trajetória de tipo zigue-zague, sendo frequentemente adotada devido à sua velocidade de preenchimento e à capacidade de promover uma densificação máxima na camada. Essa abordagem contribui para a minimização de vazios entre as camadas, resultando em uma consolidação eficaz entre elas (VOLPATO, 2017).

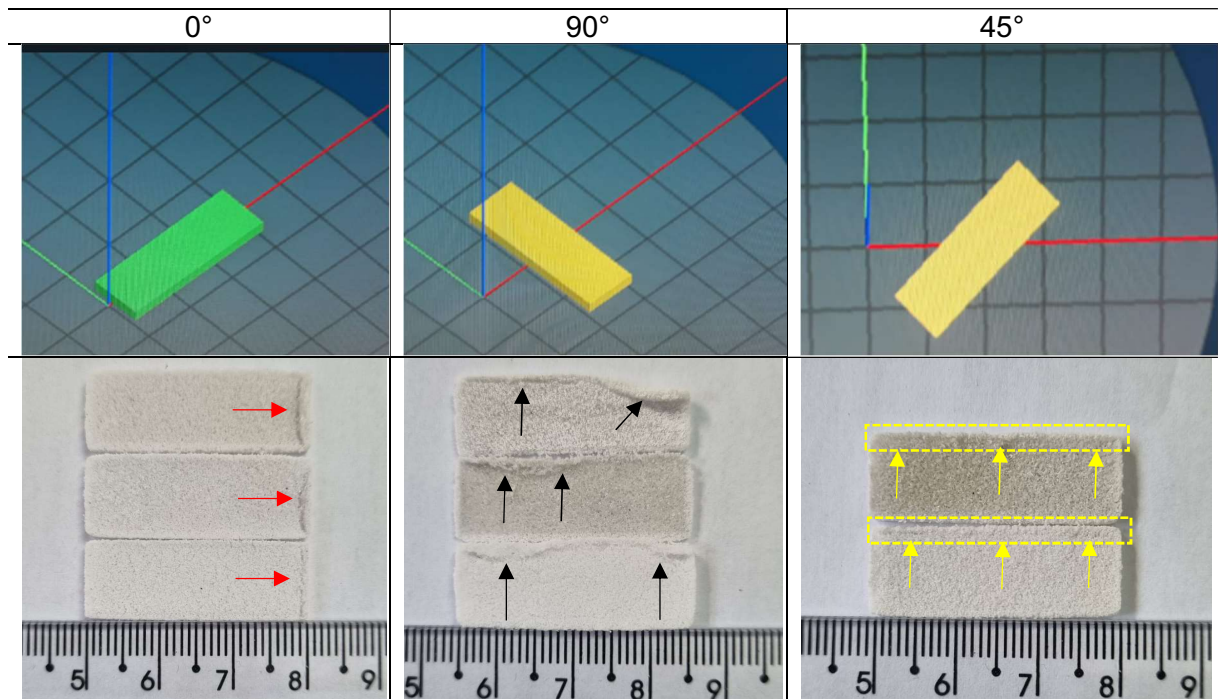
Figura 45 – Estratégia de varredura raster alternada 90°



Fonte: Autor.

Foi adotada uma orientação de fabricação de 45° em relação ao eixo X. Na Figura 46, são apresentadas amostras fabricadas a partir de três ângulos diferentes (0°, 90° e 45°) em relação ao eixo X (linha vermelha das imagens).

Figura 46 – Orientação da amostra no leito em relação ao eixo X



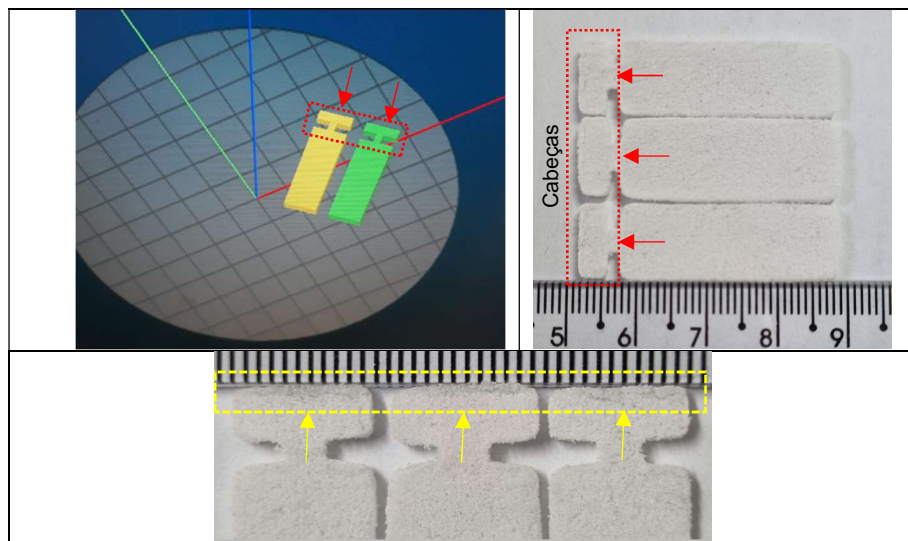
Fonte: Autor.

Conforme a Figura 46, no ângulo de 0°, as amostras apresentaram um defeito visível a olho nu em um dos lados da largura (setas vermelhas), enquanto, no ângulo de 90°, o mesmo defeito aparece em um dos lados do comprimento (setas pretas). Os testes experimentais mostraram que, ao aumentar a potência do laser e diminuir a velocidade de varredura, esses defeitos ficam ainda mais evidentes. Por fim, na

orientação de  $45^\circ$ , esses defeitos são reduzidos abruptamente, sendo, muitas vezes, imperceptíveis ao olho nu em um dos lados do comprimento da amostra (setas amarelas). É importante mencionar que as amostras fabricadas representam 20 camadas de 0,1 mm.

É possível que esses defeitos sejam gerados pelo espalhador de material ao entrar em contato com um dos lados da amostra. Para mitigar esse problema, foram feitas modificações na geometria da amostra, conforme ilustrado na Figura 47.

Figura 47 – Geometria da amostra modificada



Fonte: Autor.

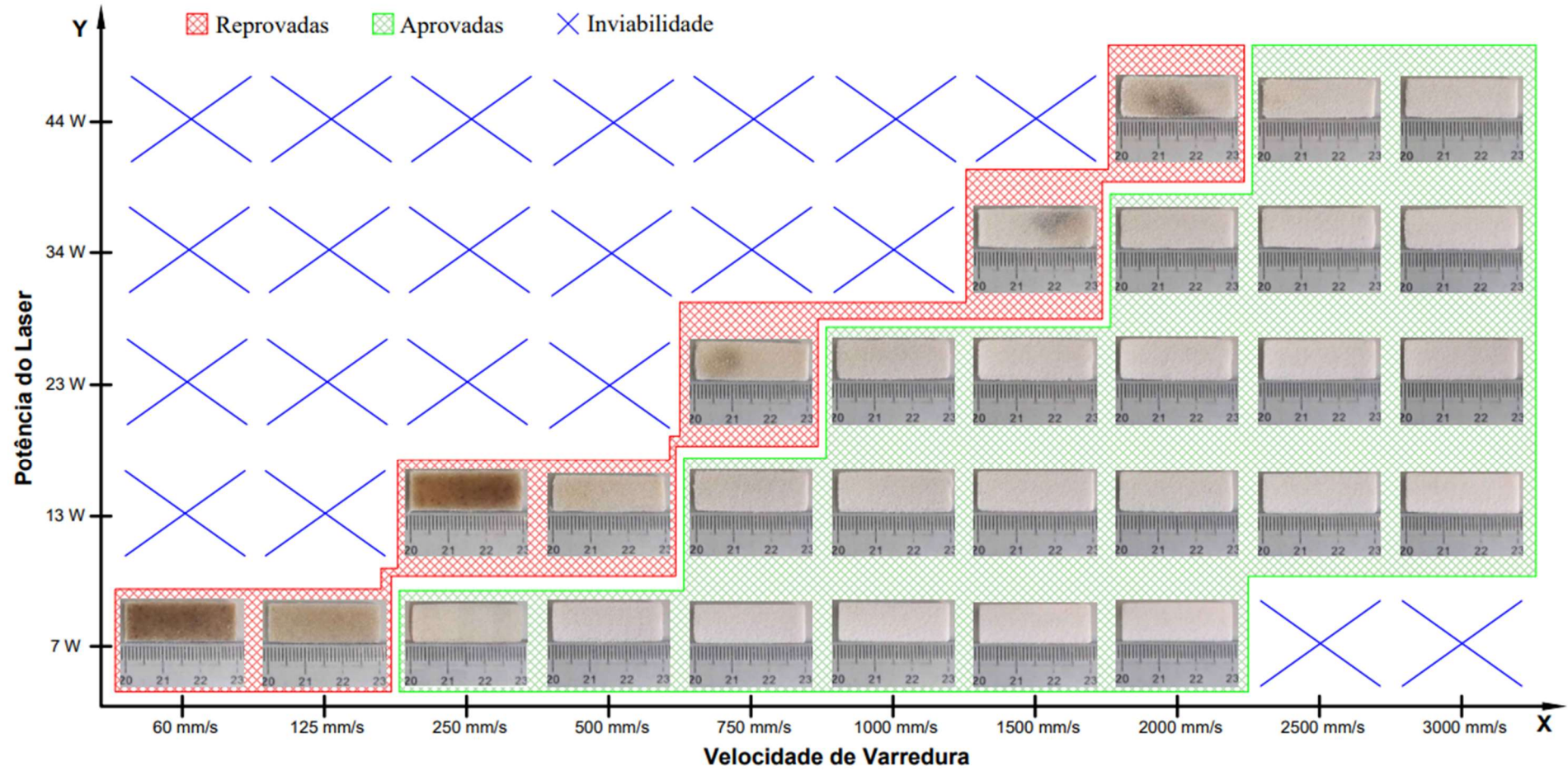
Observa-se que foram projetadas pequenas cabeças na geometria (setas vermelhas), assim, a superfície da amostra de interesse fica livre de defeitos, já que esses se concentram nas cabeças (setas amarelas). Pensou-se nessa estratégia de reparo também para fixar as amostras, posteriormente, no processo de revestimento por polimerização *in situ* da anilina, sendo aproveitadas durante esses processos e depois removidas, deixando as amostras sem defeitos. A geometria e dimensões dessas cabeças foram modificadas e detalhadas no item 3.1.4 (Quadro 5).

Após esse estudo preliminar, manteve-se os parâmetros anteriores como constantes: temperatura no leito de pó de  $120^\circ\text{C}$ , espessura de camada de 0,1 mm, espaçamento entre linhas de 0,2 mm, estratégia de varredura tipo raster alternada  $90^\circ$  e orientação de fabricação de  $45^\circ$ .

Na Figura 48, são apresentadas imagens das amostras fabricadas com variação da velocidade de varredura (eixo X) em função da potência do laser (eixo Y).

As amostras dentro da região destacada pela linha verde são consideradas aprovadas, enquanto, aquelas situadas na região vermelha, reprovadas, com base nos critérios especificados no item 3.1.2. As regiões marcadas com X de cor azul representam inviabilidade de fabricação. A análise desse estudo consta no Quadro 8.

Figura 48 – Variação da velocidade em função da potência do laser



Fonte: Autor.

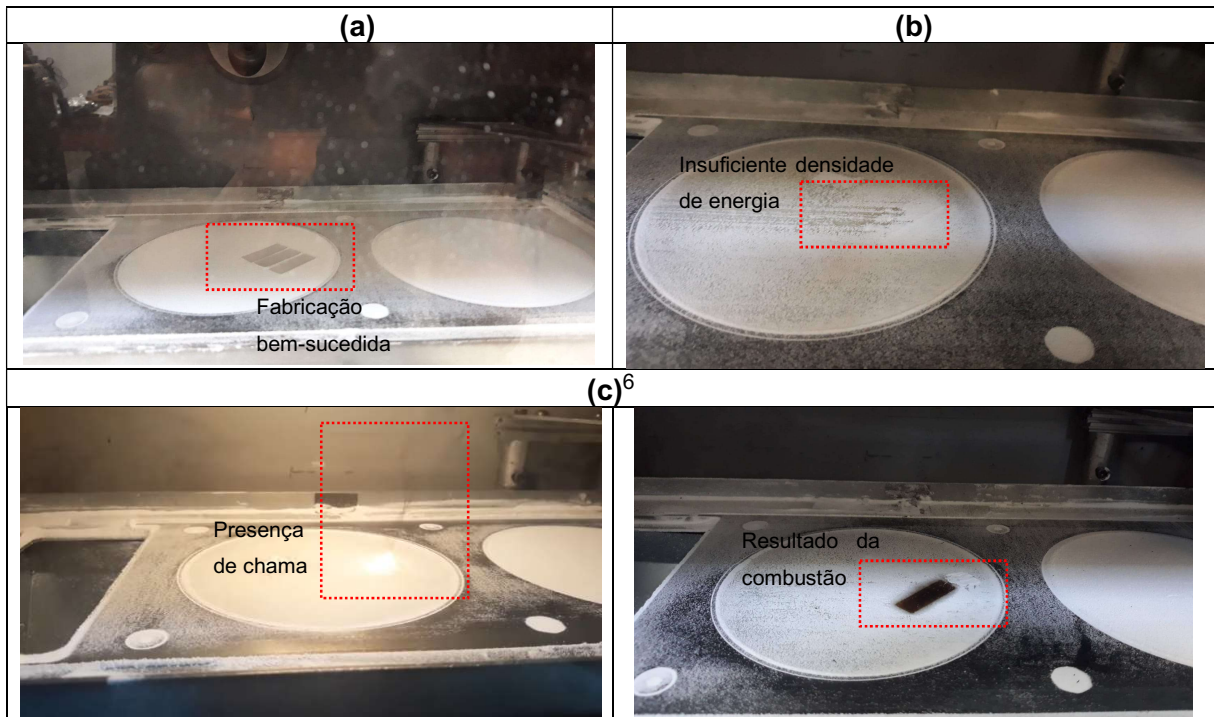
Quadro 8 – Análise das amostras fabricadas por FLP-L

Potência	Análise
7 W	<p>Na amostra com velocidade de 60 mm/s, é possível observar degradação na superfície, caracterizada pela presença de uma cor amarela escura e pontos pretos distribuídos aleatoriamente. Na velocidade de 125 mm/s, há uma diminuição na degradação em relação a amostra anterior, apresentando uma cor amarela clara uniformemente. As amostras com velocidade de 250 mm/s a 2000 mm/s são de cor branca homogênea em toda a superfície. Na velocidade de 2500 mm/s e 3000 mm/s (marcadas com X azul), não foi possível fabricar amostras devido à densidade de energia ser insuficiente para acontecer o processo de coalescência das partículas e aderir a primeira camada no substrato (vide Figura 49b).</p> <p>Amostras reprovadas: 60 mm/s e 125 mm/s Amostras aprovadas: 250 mm/s a 2000 mm/s</p>
13 W	<p>Na amostra com velocidade de 250 mm/s, é possível observar degradação na superfície, caracterizada pela presença de uma cor amarela escura e pontos pretos distribuídos aleatoriamente (em algumas camadas, observou-se a aparição de uma chama, produto da combustão). Na amostra com velocidade de 500 mm/s, houve a aparição de pequenas zonas de cor amarela clara, quase imperceptível. Nas amostras com velocidade de 750 mm/s a 3000 mm/s, prevaleceu a cor branca homogênea em toda a superfície. Em velocidades de 60 mm/s e 125 mm/s (marcadas com X azul), não foi possível fabricar amostras pela aparição de chama em todas as camadas, impossibilitando o processo de fabricação (vide Figura 49c).</p> <p>Amostras reprovadas: 250 mm/s e 500 mm/s Amostras aprovadas: 750 mm/s a 3000 mm/s</p>
23 W	<p>Na amostra com velocidade de 750 mm/s, é possível observar degradação na superfície, com aparição de uma cor amarela clara e uma mancha de cor preta, produto da combustão do material pela aparição de chama em algumas camadas. As amostras com velocidade de 1000 mm/s a 3000 mm/s apresentam uma cor branca homogênea em toda a superfície. Nas velocidades de 60 mm/s a 500 mm/s, não foi possível fabricar amostras, pela presença constante de chamas durante o processo de fabricação (vide Figura 49c).</p> <p>Amostra reprovada: 750 mm/s Amostras aprovadas: 1000 mm/s a 3000 mm/s</p>
34 W	<p>Na amostra com velocidade de 1500 mm/s, é possível observar degradação na superfície, com aparição de uma mancha de cor amarela clara e preta, produto da combustão do material pela aparição de chama em várias camadas. As amostras com velocidade de 2000 mm/s a 3000 mm/s apresentaram uma cor branca homogênea em toda a superfície. Como nos casos anteriores, em velocidades de 60 mm/s a 1000 mm/s, não foi possível fabricar amostras devido à presença constante de chamas (vide Figura 49c).</p> <p>Amostra reprovada: 1500 mm/s Amostras aprovadas: 2000 mm/s a 3000 mm/s</p>
44 W	<p>Na amostra com velocidade de 2000 mm/s, observa-se degradação na superfície, pela presença de uma mancha maior de cor amarela clara e preta, produto da combustão do material durante a fabricação em várias camadas. As amostras com velocidade de 2500 mm/s a 3000 mm/s apresentaram uma cor branca homogênea em toda a superfície. Nas velocidades de 60 mm/s a 1500 mm/s, não foi possível a fabricação de amostras em decorrência da combustão (vide Figura 49c), como nos casos anteriores.</p> <p>Amostra reprovada: 2000 mm/s Amostras aprovadas: 2500 mm/s a 3000 mm/s</p>

Fonte: Autor



Figura 49 – Amostras com: (a) processo normal de fabricação, (b) insuficiente densidade de energia e (c) aparição de chama (combustão) no decorrer da fabricação



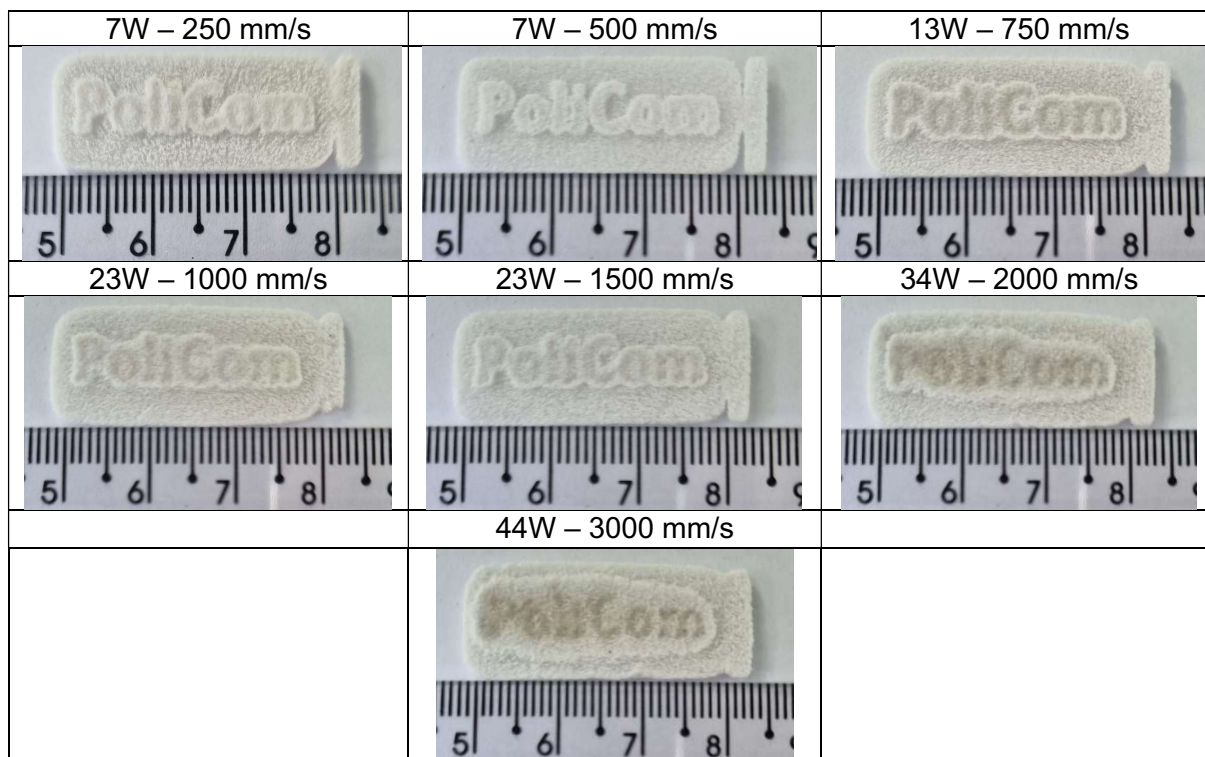
Fonte: Autor.

De modo geral, é possível destacar que, em velocidades menores e com potência de 7 W, houve degradação, mas sem a presença de chama. Quando usadas as potências de 23, 34 e 44 W, as partículas de pó entraram em combustão. E, com a potência de 7 W e velocidades elevadas de 2500 e 3000 mm/s, a densidade de energia foi insuficiente para permitir o processo de fabricação.

Na Figura 50, são apresentadas fotografias de amostras com o texto PoliCom, com exemplos de parâmetros considerados aprovados.

<sup>6</sup> Outras imagens da presença de chama são disponibilizadas no Apêndice C.

Figura 50 – Amostras com texto “PoliCom”



Fonte: Autor

Com base nessas imagens e sob critérios qualitativos de visualização a olho nú, observou-se que, à medida que a potência do laser aumentou, a qualidade do acabamento geométrico no texto piorou. Em contrapartida, conforme a velocidade de varredura aumentou, a qualidade melhorou, como exemplificado pelas amostras de 7 W – 250 mm/s e 7 W – 500 mm/s. Entretanto, esse comportamento positivo se manteve somente até a potência de 23 W (amostras 23 W – 1000 mm/s e 23 W – 1500 mm/s), não sendo mais evidenciado nas potências de 34 W e 44 W, ou seja, a qualidade não melhorou com o aumento da velocidade.

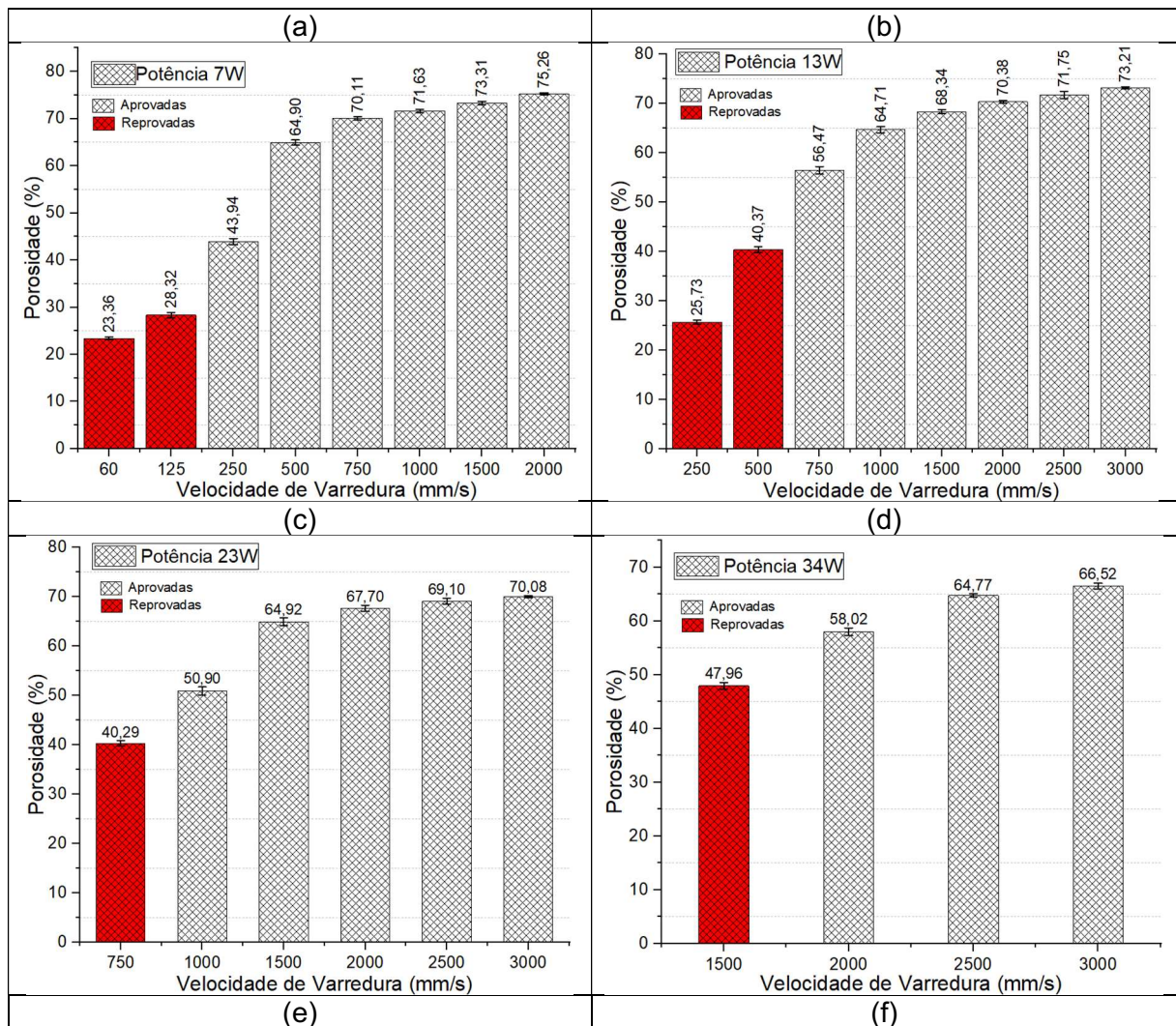
## 4.2.2 Etapa 2: Análise da porosidade das amostras

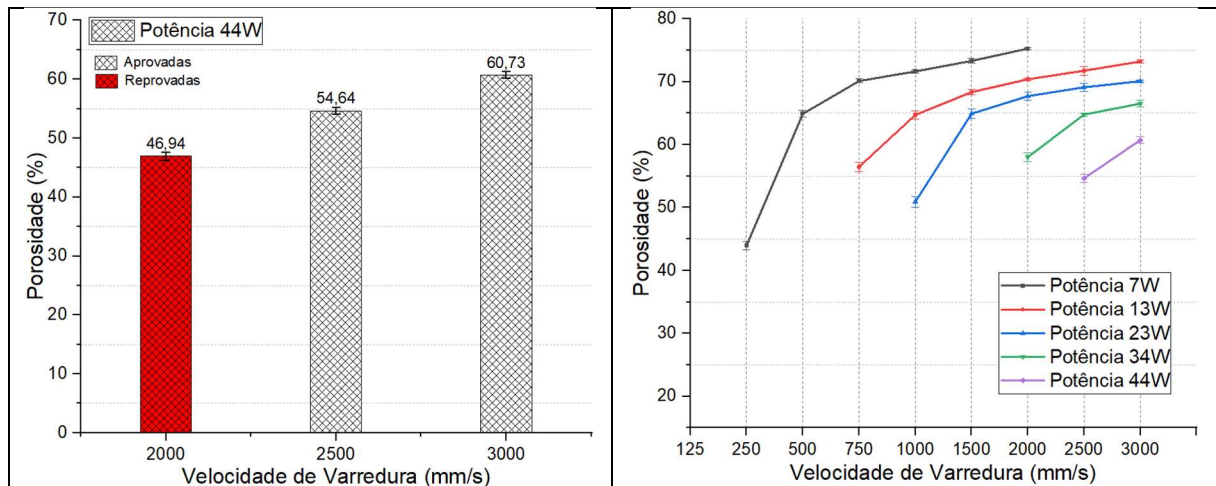
### 4.2.2.1 Método da porosidade teórica por densidades

Para determinar os valores de porosidade, foi utilizado o valor da densidade da partícula de  $1,8643 \text{ g/cm}^3$ , grandeza obtida pelo picnômetro. Os resultados detalhados desta análise para as 5 corridas constam no Apêndice D. Vale destacar que esse valor é ligeiramente superior ao mencionado pelo fabricante (de 1,75 a  $1,80 \text{ g/cm}^3$ ).

A Figura 51 mostra gráficos de barras com os valores da porosidade em função da velocidade de varredura, para as diferentes potências do laser, sendo que as barras de cor vermelha representam os valores de porosidade das amostras reprovadas, utilizando os critérios qualitativos mencionados no item 3.1.2. No gráfico (f) constam as amostras aprovadas nos diferentes valores de potências.

Figura 51 – Variação da porosidade teórica das amostras em função da velocidade de varredura para as potências do laser de: (a) 7 W, (b) 13 W, (c) 23 W, (d) 34 W, (e) 44 W, (f) 7 W a 44 W





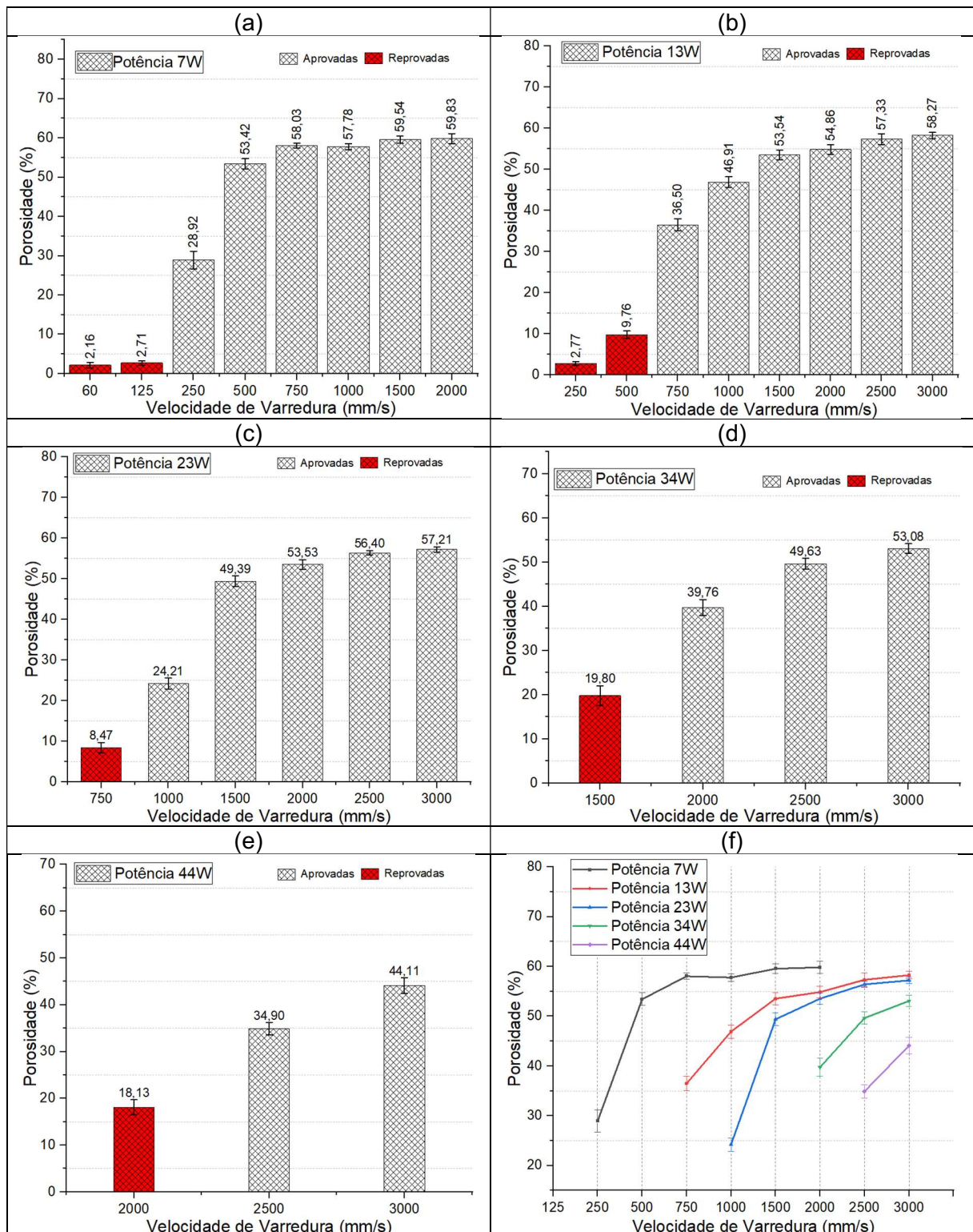
Fonte: Autor.

Conforme ilustrado nos gráficos (a, b, c, d, e) da Figura 51, há uma tendência comum em todas as potências utilizadas: à medida que a velocidade de varredura aumenta, a porosidade também aumenta. Isso está diretamente relacionado ao menor tempo que o laser dispõe para percorrer o leito de pó e realizar o processo de coalescência das partículas. Por outro lado, no gráfico (f), é possível notar a variação da porosidade nas diferentes potências utilizadas. À medida que a potência do laser é aumentada, o valor da porosidade sofre redução, fato atribuído ao maior fornecimento da densidade de energia no leito de pó.

#### 4.2.2.2 Método da porosidade aparente baseada no princípio de Arquimedes

Na Figura 52, são apresentados gráficos de barras com os valores da porosidade aparente em função da velocidade de varredura, para as diferentes potências do laser. As barras de cor vermelha representam os valores de porosidade das amostras reprovadas. O gráfico (f), representa as amostras aprovadas nos diferentes valores de potências.

Figura 52 – Variação da porosidade aparente das amostras em função da velocidade de varredura para as potências do laser de: (a) 7 W, (b) 13 W, (c) 23 W, (d) 34 W, (e) 44 W, (f) 7 W a 44 W



Fonte: Autor.

Conforme ilustrado nos gráficos (a, b, c, d, e, f) da Figura 52, à medida que a velocidade de varredura aumenta, a porosidade também aumenta, e, com o aumento

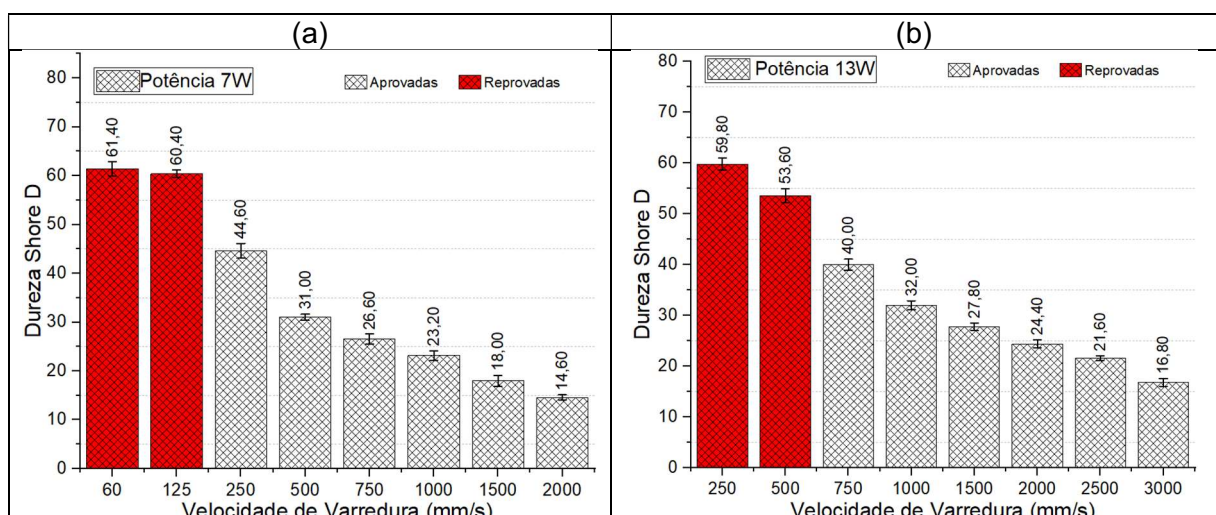
da potência do laser, a porosidade diminui. A amostra fabricada com uma potência de 23 W e uma velocidade de 1000 mm/s apresentou a menor porosidade, com 24,21%. Em contrapartida, a amostra com a maior porosidade, atingindo 59,83%, foi obtida com uma potência de 7 W e uma velocidade de 2000 mm/s. As demais amostras exibiram porosidade variando entre 24,21% e 59,83%. Entretanto, a maioria dessas amostras se concentra, predominantemente, na faixa entre 50% e 60%.

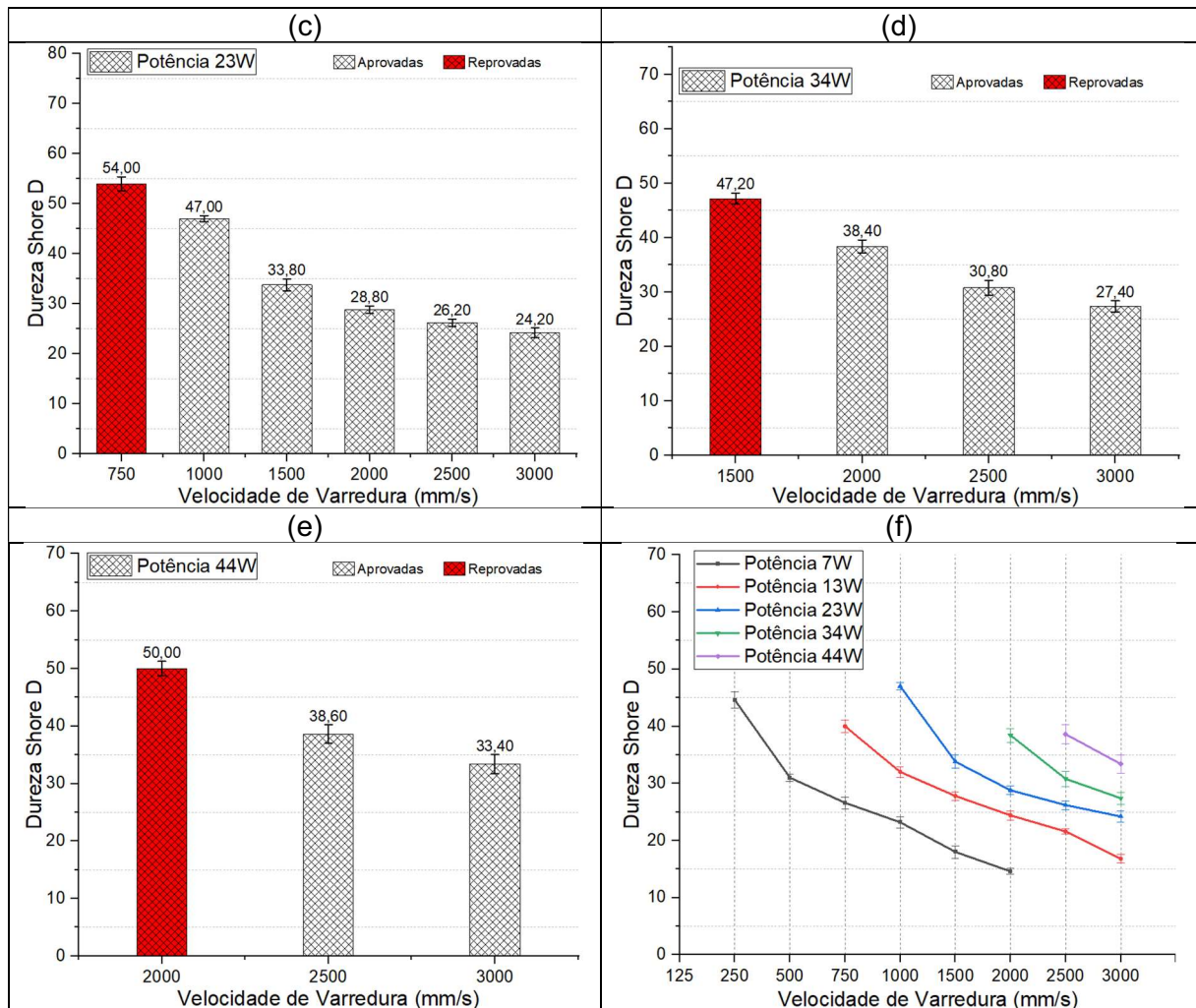
Ao comparar o valor de porosidade de 1,5%, registrado para a Poliamida 12 da Evonik, no estudo de Guedert Batista (2022), utilizando o mesmo equipamento, conclui-se que as amostras de PVDF exibem uma porosidade significativamente mais alta, tornando-o uma alternativa de material polimérico para FLP-L, visando a obtenção de peças porosas.

#### 4.2.3 Etapa 2: Ensaios de Dureza

Na Figura 53, são apresentados gráficos de barras com os resultados dos valores de dureza Shore D em função da velocidade de varredura para as diferentes potências do laser, sendo que as barras de cor vermelha representam os valores de dureza Shore D das amostras reprovadas, utilizando os critérios qualitativos mencionados no item 3.1.2. O gráfico (f) ilustra as amostras aprovadas nos diferentes valores de potências.

Figura 53 – Variação da dureza Shore D, em função da velocidade de varredura para as potências do laser de: (a) 7 W, (b) 13 W, (c) 23 W, (d) 34 W, (e) 44 W, (f) 7 W a 44 W





Fonte: Autor.

A partir dos gráficos (a, b, c, d, e) da Figura 54, infere-se que, conforme a velocidade de varredura aumenta, os valores de dureza Shore D diminuem. Fato atribuído ao menor tempo de exposição do laser sob as partículas de pó, o que resulta em um menor tempo para coalescência das partículas no processo. No gráfico (f), à medida que a potência do laser aumenta, há um aumento na dureza Shore D, devido ao maior fornecimento da densidade de energia nas partículas no leito de pó.

Os maiores valores de dureza foram encontrados nas amostras reprovadas, variando entre de 50 e 60 Shore D. Enquanto, entre as amostras aprovadas, o maior valor de dureza foi de 47 Shore D (amostra de 23 W - 1000 mm/s), e o menor, de 14,6 Shore D (amostra de 7 W - 2000 mm/s). A maioria das amostras apresentou valores de dureza entre 20 e 35 Shore D, estando abaixo das especificações do fabricante, que menciona valores entre 70 e 75 Shore D para corpos de prova densos. Isso se deve à porosidade dessas amostras fabricadas por FLP-L.

#### 4.2.4 Etapa 2: Seleção das amostras

Considerando as amostras aprovadas e os resultados de porosidade, dureza e qualidade do acabamento geométrico, a Tabela 12 apresenta os parâmetros das amostras selecionadas, juntamente com as nomenclaturas utilizadas para identificá-las.

Tabela 12 – Parâmetros das amostras selecionadas

#	Nomenclatura	Potência do laser	Velocidade de varredura	Porosidade	Dureza Shore D
1	PVDF 500	7 W	500 mm/s	53,42%	31
2	PVDF 250	7 W	250 mm/s	28,92%	44,6

Fonte: Autor.

A escolha de operar com a menor potência do laser e menores velocidades de varredura se fundamentou nos seguintes fatores: (i) evitar a degradação e a combustão das partículas de pó, o que requer a redução da potência e o aumento do tempo de exposição do laser no leito; (ii) alcançar a qualidade geométrica adequada; (iii) produzir amostras com valores de porosidade próximos a 50% e 25%, respectivamente; e (iv) dureza entre 30 e 45 Shore D, para a realização dos revestimentos com PAni.

A produção de amostras com potência de 23 W e velocidades de 1000 e 1500 mm/s também seria recomendada, já que tais configurações resultaram em valores semelhantes de porosidade e dureza. No entanto, a decisão por potências e velocidades mais baixas foi motivada pela busca por uma melhor qualidade de acabamento geométrico, especialmente no texto "PoliCom". No entanto, salienta-se que trabalhar com velocidades mais baixas implica em tempos de fabricação mais longos, o que pode não ser viável em contextos de produção industrial em larga escala. Mas, neste estudo de pesquisa, focou-se na qualidade de impressão.

No estudo conduzido por Guaricela (2017), para a avaliação dos parâmetros de fabricação de homopolímero PVDF por FLP-L, foi recomendado o uso de uma potência de 6,5 W e uma velocidade de varredura de 300 mm/s, a fim de evitar a degradação do material, sendo esses valores próximos aos escolhidos neste trabalho.

Na patente de Bizet, Le Boterff (2019), que descreve o processamento de materiais fluorados por FLP-L em um equipamento EOS, é recomendado operar com potências entre 13,13 e 16,125 W, velocidades de varredura de 1500 a 2500 mm/s e um espaçamento entre linhas de 0,15 mm. Ao contrastarmos os valores de potência



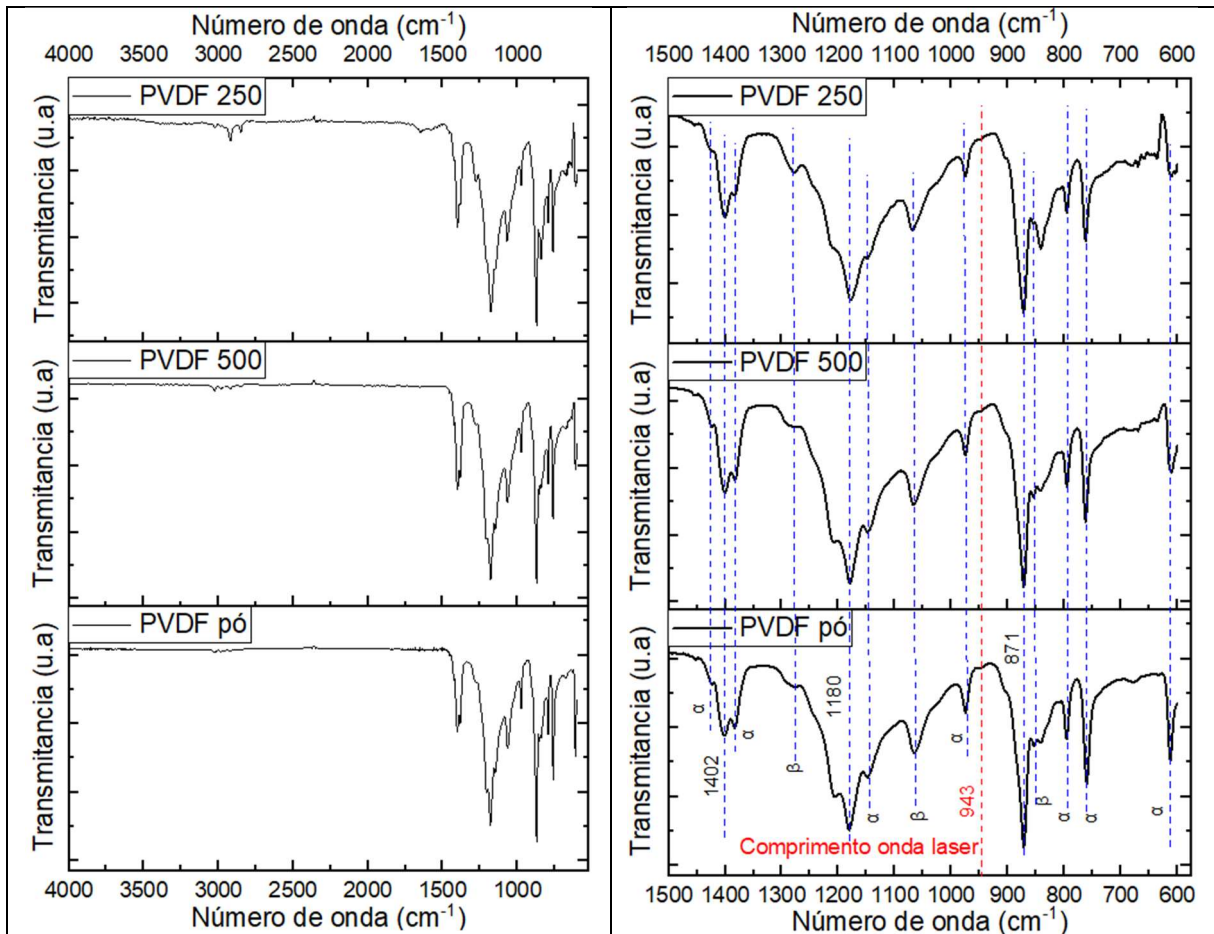
mencionados na patente com os empregados neste estudo, ressaltou-se a viabilidade de operar com potências do laser fora da faixa sugerida, desde que sejam considerados os ajustes nas velocidades de varredura. Essa possibilidade de trabalhar com potências menores ou maiores no PVDF pode estar relacionada a uma distribuição eficaz do tamanho das partículas, além do uso de um polímero puro, sem a presença de sílicas, conforme indicado na patente.

A sugestão da patente de operar a velocidades de 1500 a 2500 mm/s pode estar parcialmente relacionada à redução do espaçamento entre linhas para apenas 0,15 mm. Entretanto, a presença de partículas finas, com diâmetros menores do que 15  $\mu\text{m}$ , exerce um impacto direto na preferência por velocidades mais elevadas. No caso do PVDF empregado neste estudo, é viável operar com velocidades mínimas de até 250 mm/s.

#### **4.2.5 Etapa 2: Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**

Os espectros de FTIR das amostras fabricadas por FLP-L e do pó de PVDF são mostrados na Figura 54.

Figura 54 – FTIR do pó de PVDF e amostras de PVDF 500 e 250



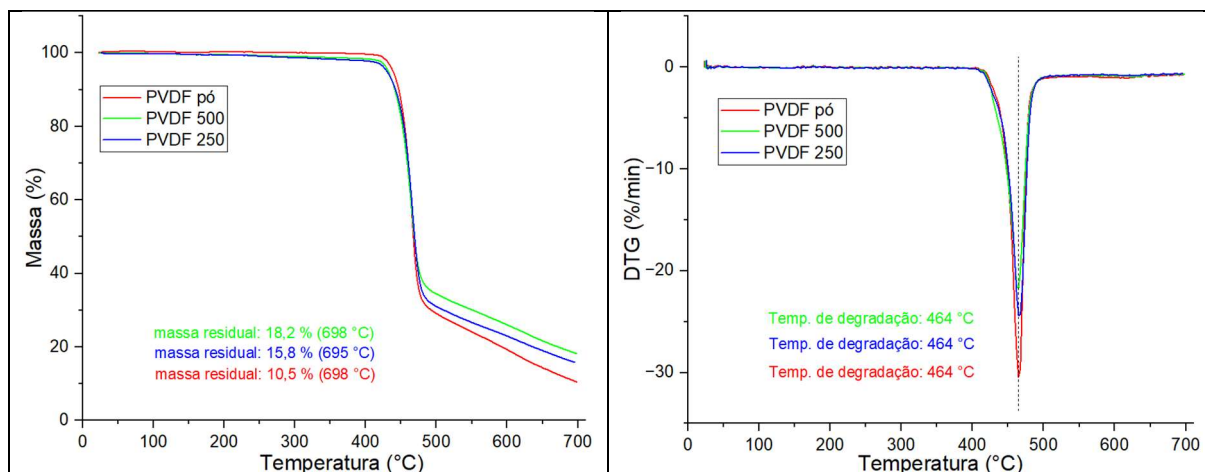
Fonte: Autor.

Nos espectros apresentados, não se observa diferença entre as partículas de pó de PVDF e as amostras processadas. As bandas características da fase amorfa e das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  estão presentes nos três espectros, com uma predominância da fase alfa. A variação das velocidades de varredura não altera os espectros e o processo de FLP-L não induz mudanças nas fases, uma vez que envolve apenas aquecimento e resfriamento do material fundido. Além disso, não se detectaram alterações na interação com os comprimentos de onda próximos ao do laser ( $10,6 \mu\text{m}$  ou número de onda de  $943 \text{ cm}^{-1}$ ) com o material.

#### 4.2.6 Etapa 2: Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 55, são apresentadas as curvas de variação de massa, em função da temperatura, e a 1ª Derivada (DTG), das amostras fabricadas por FLP-L e do pó de PVDF.

Figura 55 – TGA do pó de PVDF e amostras PVDF 500 e 250



Fonte: Autor.

Com base nas curvas, nota-se uma similaridade no comportamento das amostras processadas pelo método FLP-L em relação ao pó de PVDF, cujo gráfico foi previamente discutido na seção 4.1.5. Verifica-se que a temperatura de degradação acontece na temperatura de 464°C, relacionada à quebra de ligações primárias da cadeia estrutural do polímero. Esses dados, portanto, evidenciam que a variação da velocidade de varredura, de 500 mm/s para 250 mm/s, não altera a temperatura de degradação desse material, logo, o seu processo por FLP-L pôde ser conduzido sem degradar as partículas de pó. Sendo importante mencionar que o processo de FLP-L, atingi valores de temperatura superiores ao ponto de fusão do material (BOURELL et al., 2017).

#### 4.2.7 Etapa 2: Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na Tabela 13, são apresentados os valores de temperatura de fusão e cristalização das amostras de PVDF processadas por FLP-L. Foram realizados dois aquecimentos e um resfriamento. Os gráficos correspondentes a cada amostra são disponibilizados no Apêndice E.

Tabela 13 – Temperaturas de fusão e cristalização das amostras fabricadas por FLP-L

Amostra	I Aquecimento	II Aquecimento	Resfriamento
	Temp. de fusão	Temp. de fusão	Temp. de Cristalização
PVDF 500	161°C	161°C	122°C
PVDF 250	161°C	161°C	122°C

Fonte: Autor.

Ao comparar os valores obtidos das amostras fabricadas por FLP-L, as temperaturas de fusão e cristalização são semelhantes nas diferentes velocidades de varredura, sendo que não houve deslocamentos entre os aquecimentos I e II. Além disso, os valores estão na faixa especificada pelo fornecedor (valores disponibilizados no item 3.1.1.1).

Os valores da temperatura de fusão (I Aquecimento) se referem ao histórico térmico do material, por esse motivo para analisar o grau de cristalinidade das amostras fabricadas por FLP-L, foi considerado o I Aquecimento. A partir das curvas de DSC disponíveis no Apêndice E, foram obtidas as entalpias de fusão correspondentes aos dois aquecimentos. O grau de cristalinidade foi calculado com base nos valores apresentados na Tabela 14 e através da Equação 12 (item 4.1.6). Os graus de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras de PVDF processadas pelo processo de FLP-L foram de 25% para as duas amostras.

Tabela 14 – Graus de cristalização das amostras fabricadas por FLP-L

Amostra	I Aquecimento		II Aquecimento		Resfriamento
	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)	$\Delta H_c$ (J/g)
PVDF 500	26,3	25	24,8	24	32,9
PVDF 250	26,1	25	24,9	24	32,8

Fonte: Autor.

Ao se comparar os valores de grau de cristalinidade entre o I aquecimento e II aquecimento, infere-se que existe 1% de diferença. Em relação aos parâmetros de fabricação, os resultados mostraram que, com uma diminuição da velocidade de varredura de 500 mm/s para 250 mm/s, não existe mudança no grau de cristalinidade. De acordo com El Magri *et al.* (2022), cujo estudo foi conduzido utilizando a PA 12, a variação de parâmetros no processo de FLP-L não produz alterações significativas no grau de cristalinidade.

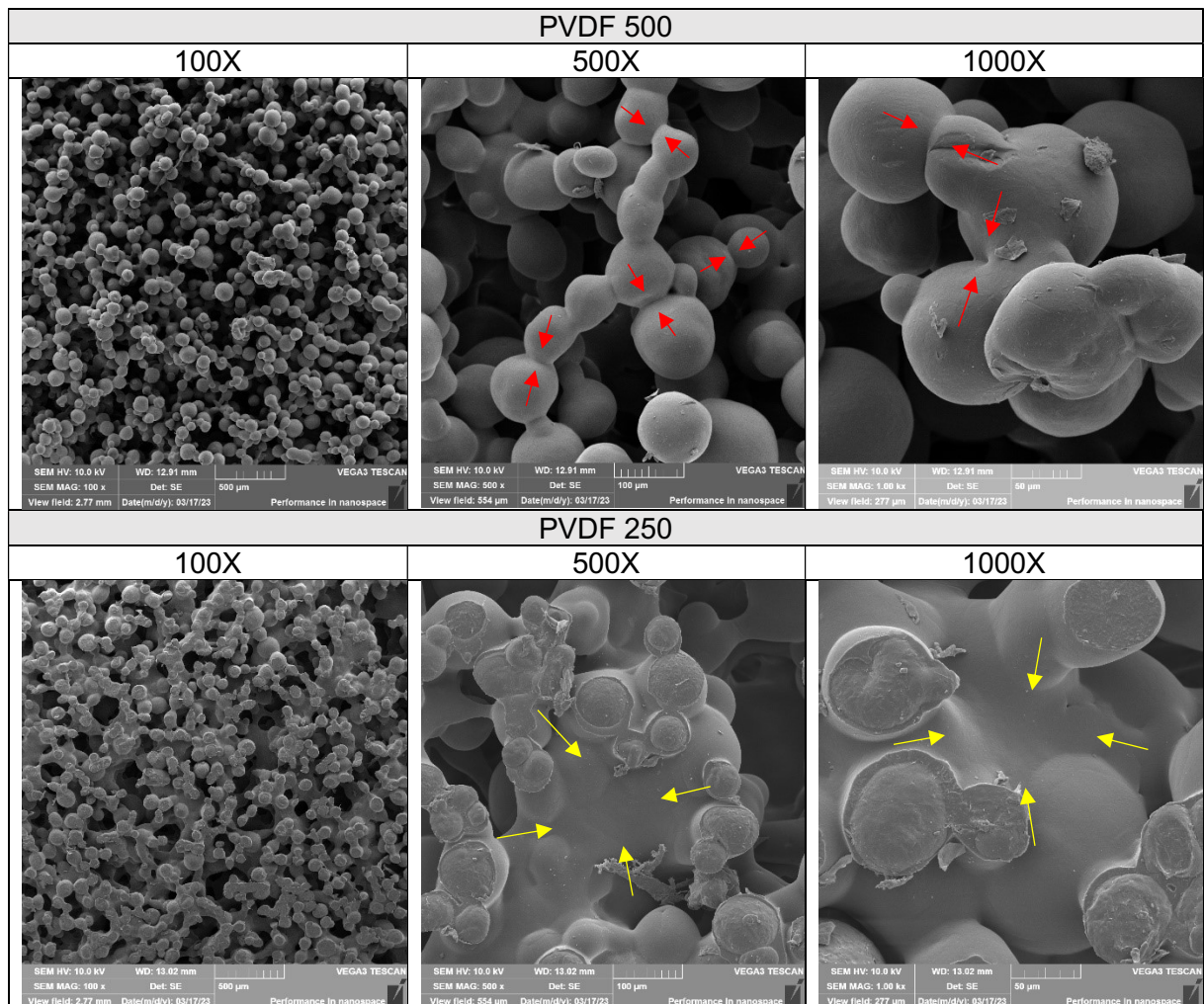
Com base no II aquecimento e no grau de cristalinidade das amostras fabricadas com o do material em pó, que foi de 26% (item 4.1.6), notou-se 2% de aumento. No estudo conduzido por Song *et al.* (2021), utilizando PVDF de um fornecedor distinto ao empregado neste trabalho, observou-se um incremento de 9% no grau de cristalinidade nas peças processadas por FLP-L em comparação com o material em pó. De acordo com as conclusões de Yang *et al.* (2023) e levando em consideração estudos envolvendo a PA 12 de diversos fornecedores, os resultados indicam que o grau de cristalinidade pode variar, aumentando ou diminuindo, após a

reutilização do pó. Essa variação está sujeita às características da fonte dos materiais, às tecnologias de fabricação empregadas, condições de produção e aos tipos de aditivos presentes. Sendo assim, no caso do PVDF, a partir da Tabela 14, constatou-se que o processo de FLP-L não contribuiu na alteração das propriedades térmicas.

#### 4.2.8 Etapa 2: Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 56 exibe as micrografias das superfícies das amostras PVDF 500 e PVDF 250, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com magnificação de 100, 500 e 1000 vezes, respectivamente.

Figura 56 – Micrografias das superfícies das amostras fabricadas por FLP-L



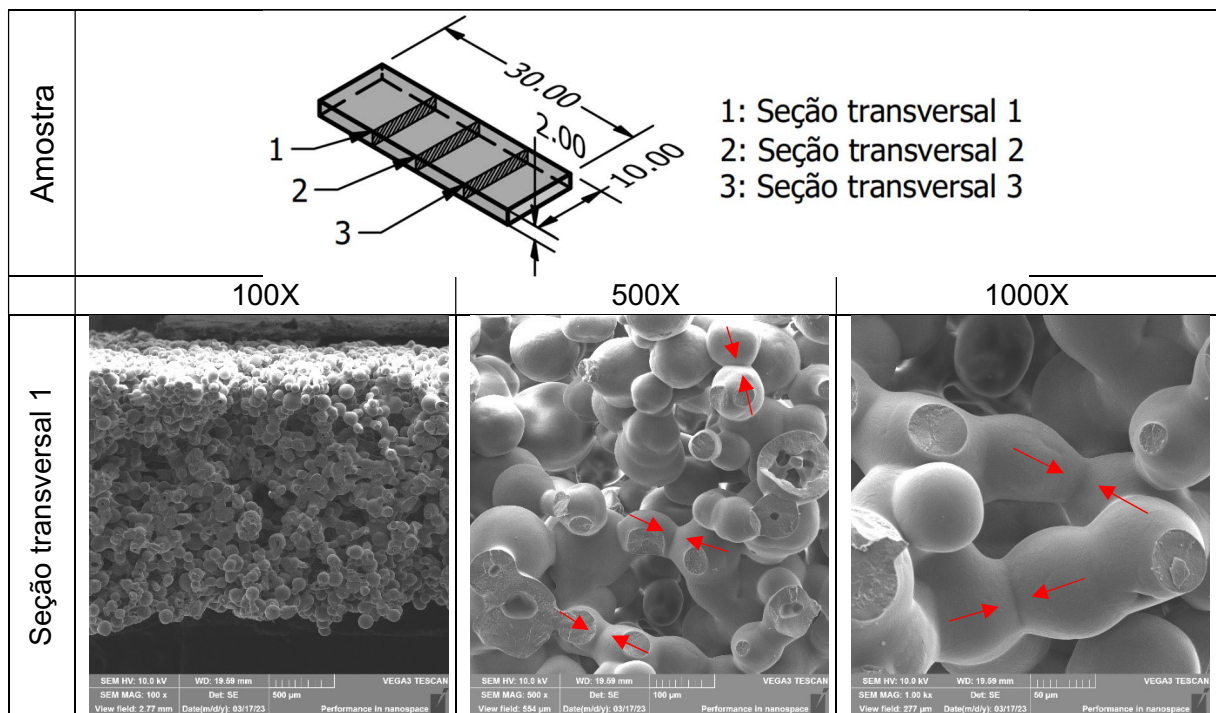
Fonte: Autor.

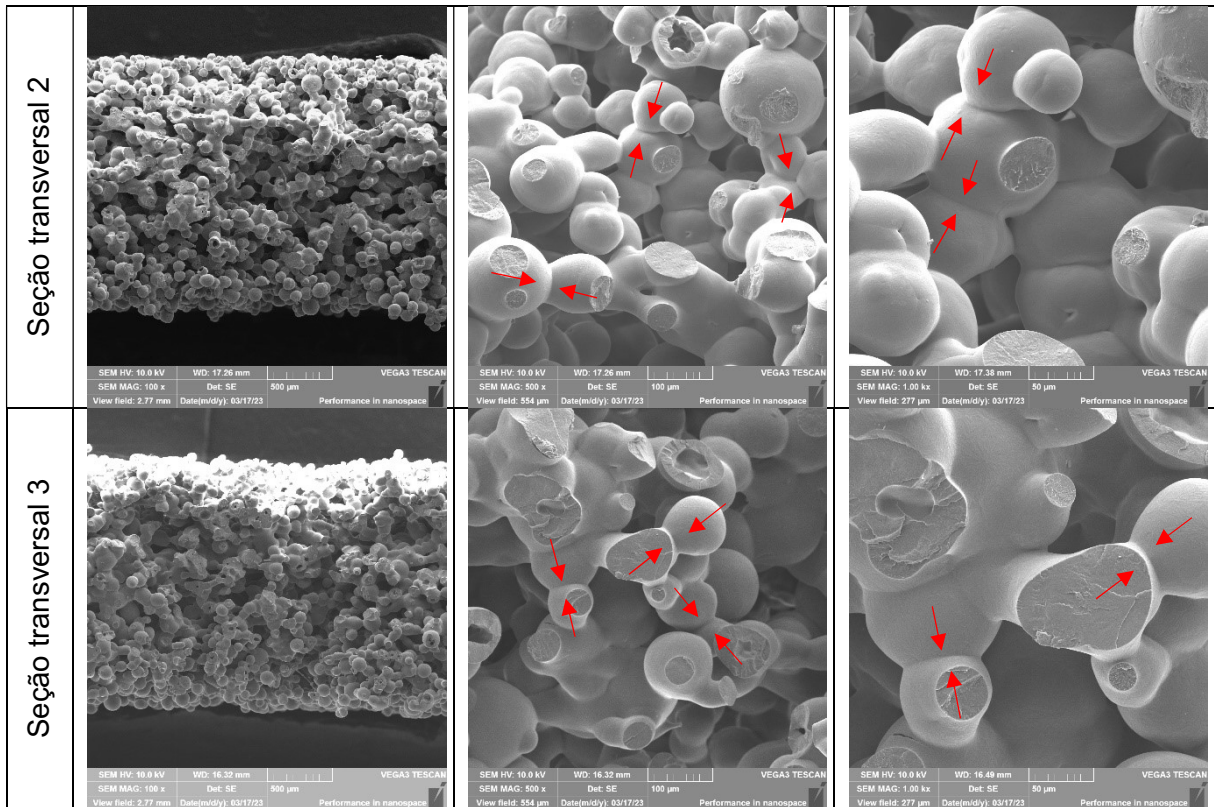
Nas micrografias, as regiões de cor cinza correspondem às partículas de pó processadas, enquanto, as regiões em preto indicam a presença de poros, conforme amostra PVDF 500 e PVDF 250. Nas micrografias com PVDF 500 (velocidade de

varredura de 500 mm/s), é possível identificar um processo de coalescência parcial das partículas, caracterizado pela formação de pescoços (*necks*), marcados com setas vermelhas. Já nas micrografias PVDF 250 (velocidade de varredura de 250 mm/s), observa-se um processo de coalescência completo, pois predomina o mecanismo de transporte por fluxo viscoso, formando partes densificadas (setas amarelas), o que resulta em redução da porosidade. Essas observações estão alinhadas com o que fora discutido na literatura (Figura 5 da seção 2). Nela, ilustra-se, de forma clara, o processo de coalescência, completo e parcial, das partículas em resposta à variação da velocidade do laser.

Para demonstrar a consistência do processo de FLP-L ao longo das várias camadas, há as micrografias das seções transversais das amostras nas Figuras 57 e 58. Essas amostras foram submetidas ao fraturamento criogênico em três seções distintas e apresentadas com ampliações de 100, 500 e 1000 vezes, respectivamente.

Figura 57 – Micrografias das seções transversais da amostra PVDF 500

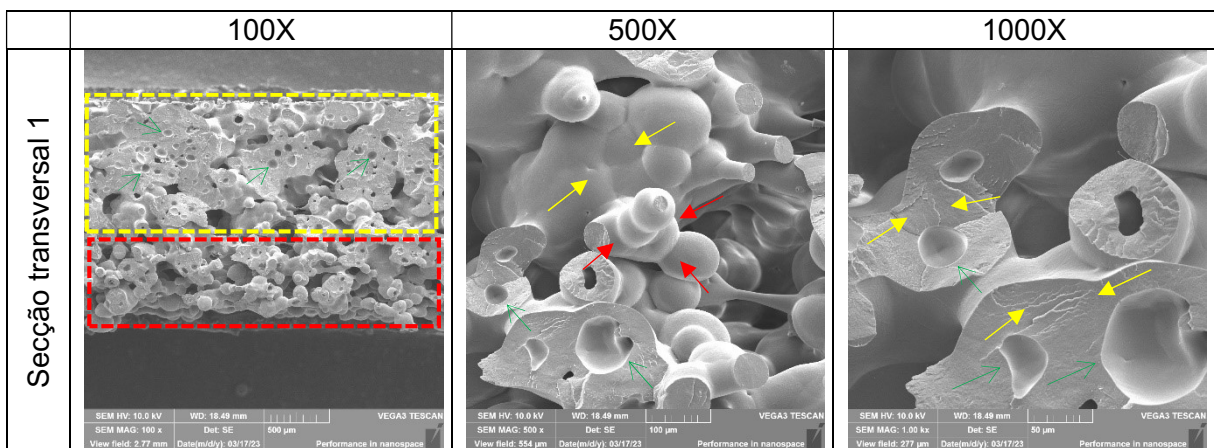


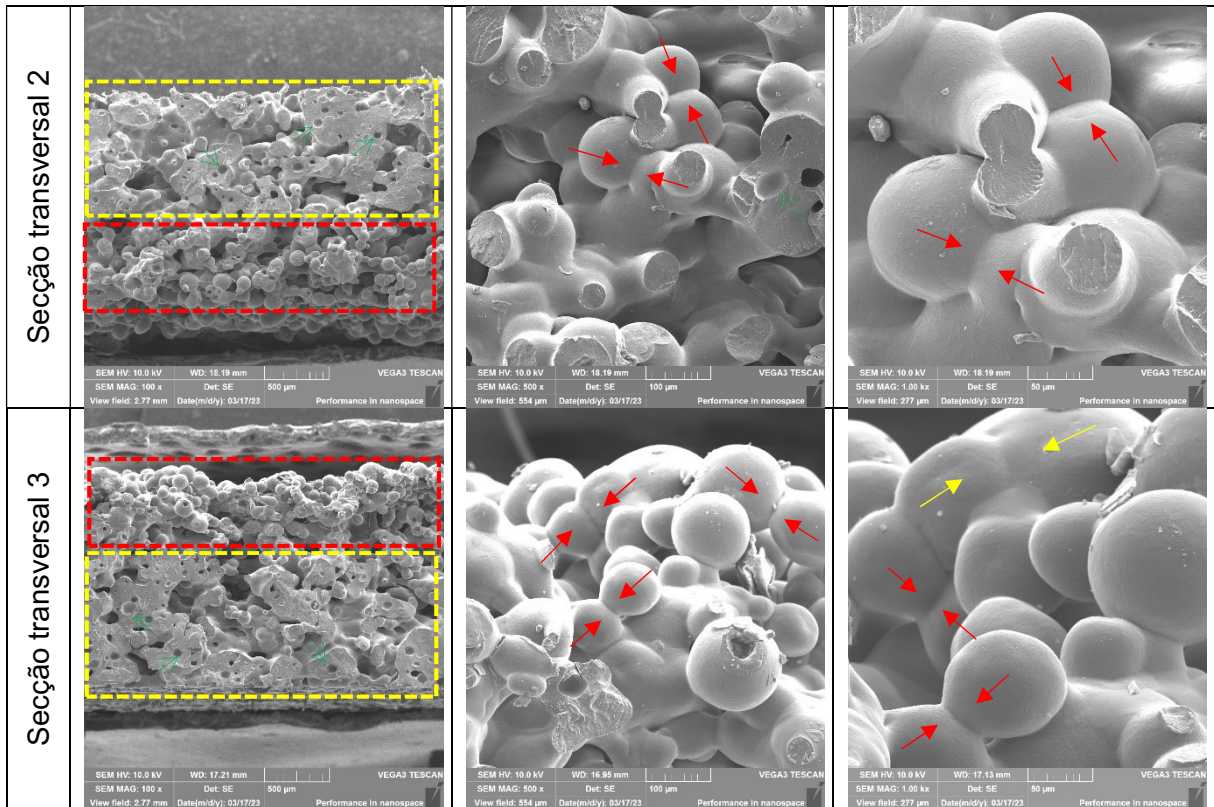


Fonte: Autor.

Nas micrografias com aumentos de 100 vezes, identificou-se toda a seção transversal da amostra, a qual apresentou similaridade nas três seções transversais. Nas micrografias com aumentos de 500 e 1000 vezes, houve o processo de coalescência parcial das partículas, caracterizado pela formação de pescoços (*necks*), marcadas com setas vermelhas, o que confirma uma microestrutura porosa no interior da estrutura da amostra. Com esses resultados, é possível constatar a uniformidade na formação das diferentes camadas no processo de FLP-L ao longo da seção transversal, na amostra PVDF 500.

Figura 58 – Micrografias das seções transversais da amostra PVDF 250





Fonte: Autor.

Nas micrografias com aumentos de 100 vezes, é possível identificar toda a seção transversal da amostra, onde se nota a presença de regiões densas (retângulo amarelo) e outras porosas (retângulo vermelho). As regiões mais densas correspondem às camadas iniciais, que estão em contato com a superfície do substrato, enquanto, as regiões porosas correspondem às últimas camadas fabricadas. Essa espessura da camada densa foi estimada em um valor aproximado entre 1,5 e 1,6 mm, calculada pelo *software* ImageJ. A coexistência dessas duas regiões sugere que a energia do laser fornecida nas últimas camadas favorece as primeiras camadas, promovendo uma coalescência completa das partículas.

Nas micrografias com aumentos de 500 e 1000 vezes, há regiões em que é predominante o processo de coalescência parcial das partículas, marcadas com setas vermelhas, tratando-se de regiões com maior porosidade (retângulo vermelho). Nas regiões mais densas, marcadas com setas e retângulos amarelos, há pequenas imperfeições, com formato de uma semiesfera e distribuídas aleatoriamente, sendo marcadas com setas verdes. Essas imperfeições podem ser decorrentes de partículas finas de pó não processadas, já que o processo de FLP-L envolve microestruturas totalmente fundidas e núcleos de partículas não fundidas (EL MAGRI *et al.*, 2022).

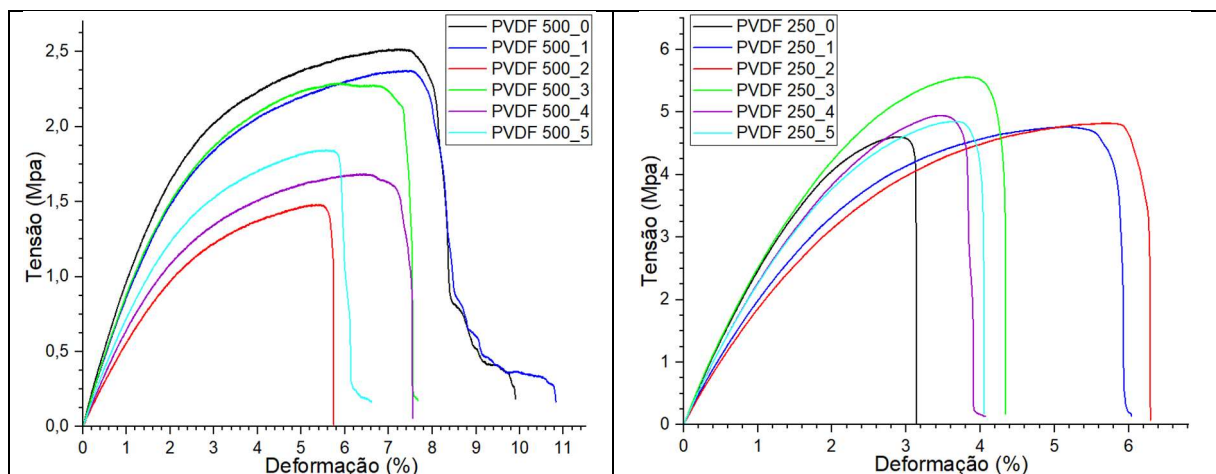


A microestrutura da amostra PVDF 250, embora revele essas especificidades em duas regiões em suas três seções transversais, devido a diminuição da velocidade de varredura em relação a amostra PVDF 500, exibe uniformidade na formação das diversas camadas no processo de FLP-L.

#### 4.2.9 Etapa 2: Ensaio mecânicos

Na figura 59, são apresentadas as curvas representativas de tensão (MPa) *versus* deformação (%), obtidas pelo ensaio de tração, que ilustram o comportamento das amostras PVDF 500 e PVDF 250. Já na tabela 15, há os valores médios do módulo elástico, tensão máxima e deformação máxima e seus respectivos desvios padrões; e na Figura 60, uma representação desses valores.

Figura 59 – Ensaio de tração, amostras PVDF 500 e 250



Fonte: Autor.

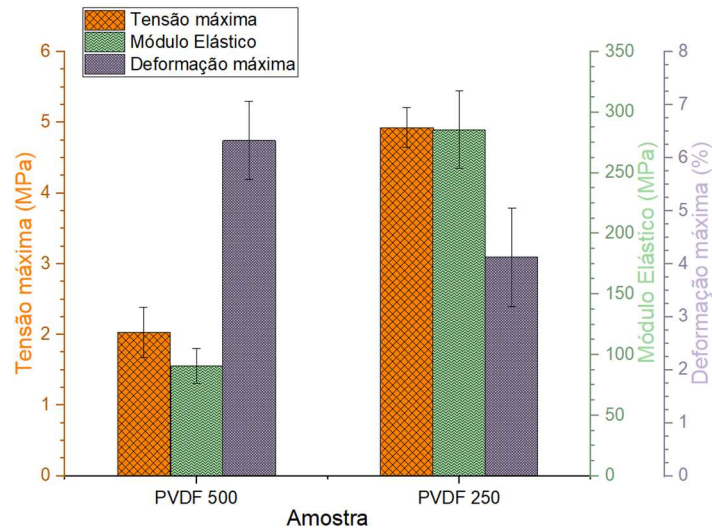
Tabela 15 – Resultados ensaios de tração amostras fabricadas por FLP-L

Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Módulo Elástico (MPa)	Deformação máxima (%)
PVDF 500	2,03 ± 0,35	90,86 ± 14,27	6,33 ± 0,74
PVDF 250	4,93 ± 0,28	285,73 ± 31,85	4,13 ± 0,93

Fonte: Autor.

A partir dos dados da Tabela 15, constatou-se que a redução da velocidade de varredura resultou em um aumento da tensão máxima e do módulo elástico, no entanto, uma diminuição da deformação máxima.

Figura 60 – Ensaio de tração: amostras com PVDF 500 e 250



Fonte: Autor.

Na Figura 60, o valor de tensão máxima para a amostra PVDF 500 foi de 2,03 MPa, enquanto, a amostra PVDF 250 atingiu 4,93 MPa, ou seja, um aumento de aproximadamente 143%, atribuído ao maior fornecimento de densidade de energia, o que, por sua vez, é decorrente da diminuição do valor da velocidade de varredura (de 500 para 250), fazendo com que o processo de coalescência das partículas passe de parcial para completa. Essa transição, apesar de reduzir a porosidade, melhora as propriedades mecânicas, por exemplo, no módulo elástico, há um acréscimo de 214% na amostra PVDF 250, conferindo uma maior rigidez na estrutura porosa e diminuição de 2% na deformação<sup>7</sup>.

De acordo com Leite (2007), as peças termoplásticas, obtidas por FLP-L, tendem a apresentar propriedades mecânicas inferiores, se comparadas às peças maciças (obtidas por métodos como moldagem por injeção ou extrusão), principalmente, devido à presença de porosidade.

Para efeitos de comparação, ao utilizar PA 12, no mesmo equipamento de FLP-L, foram registrados valores de tensão máxima, módulo elástico e deformação máxima de 40,92 MPa, 1122,1 MPa e 0,1%, respectivamente (GUEDERT BATISTA, 2022). A tensão máxima e o módulo elástico das amostras de PVDF exibem valores inferiores aos da PA 12, devido à natureza porosa da microestrutura, no entanto, o valor de deformação máxima no PVDF é maior, demonstrando-se um material com

<sup>7</sup> Esses valores são inferiores ao serem comparados aos fornecidos pelo fabricante, os quais indicam uma tensão máxima entre 20 e 35 MPa e um módulo elástico entre 800 e 1200 MPa para peças densas, obtidas por outros métodos de fabricação.

grande potencial para obtenção de peças porosas e flexíveis pelo processo de FLP-L.

#### 4.3 ETAPA 3: DETERMINAÇÃO DA RAZÃO MOLAR E CONCENTRAÇÃO DE MONÔMERO PARA REVESTIMENTO DAS AMOSTRAS FABRICADAS POR FLP-L

Para determinação de uma razão molar (oxidante/monômero) e concentração de monômero (mol/L), foi utilizada amostra PVDF 500, fabricada com potência de 7W, velocidade de varredura de 500 mm/s e porosidade de 53,42%.

##### 4.3.1 Etapa 3: Condutividade elétrica das amostras

A Tabela 16 mostra a variação da condutividade elétrica das amostras de PVDF/PAni, em função da concentração de anilina (Ani), e a razão molar de agente oxidante e anilina (Oxidante/Ani), utilizadas na polimerização oxidativa *in situ*, com o tempo de reação de 24h.

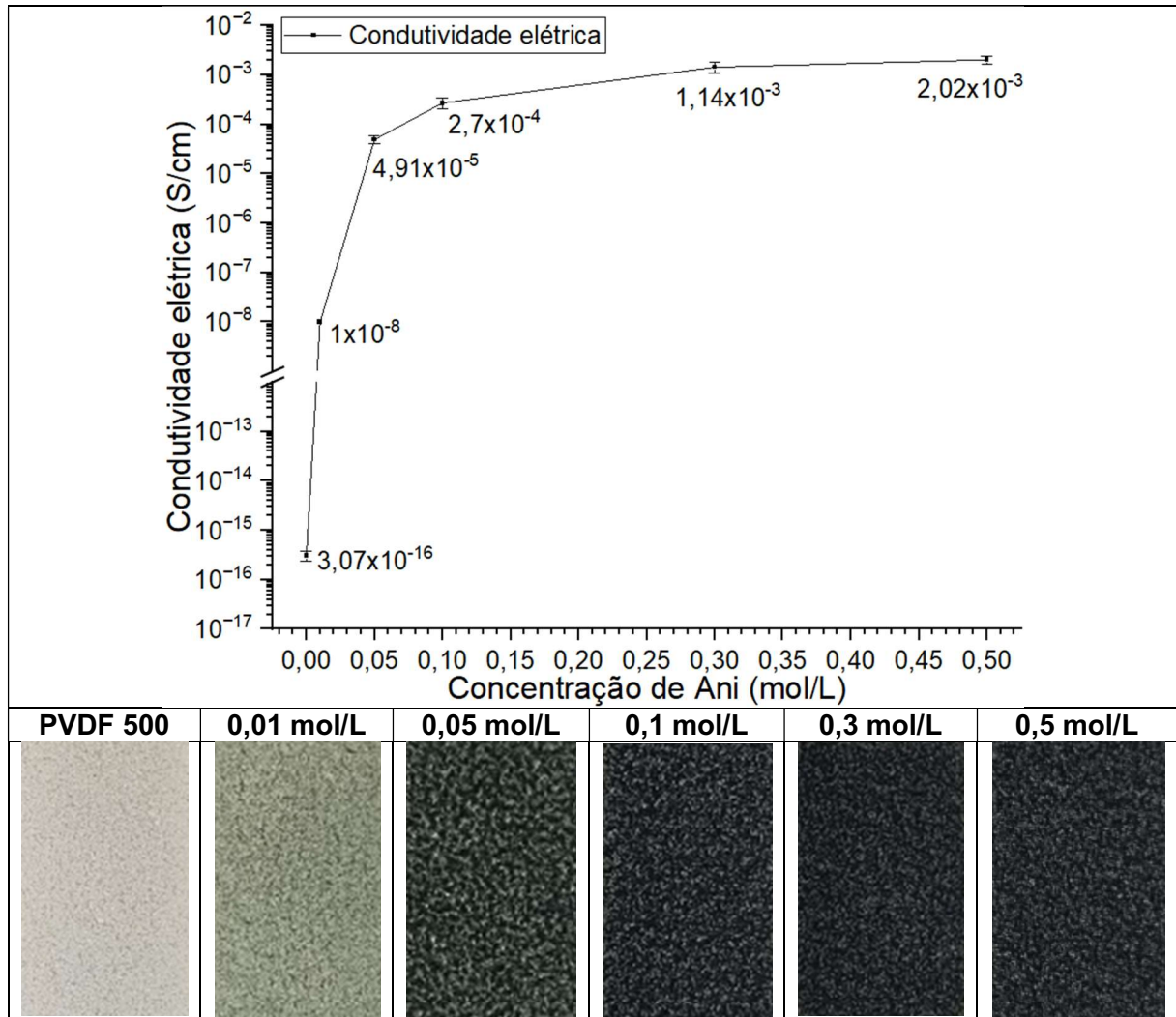
Tabela 16 – Condutividade elétrica das amostras de PVDF/PAni obtidas pela polimerização com diferentes concentrações de anilina (Ani) e razão molar de agente oxidante e Ani

Razão Molar (Oxidante/Ani)	Concentração de Ani (mol/L)	Condutividade Elétrica (S/cm)
PVDF 500	0	$3,07 \times 10^{-16}$
3/1	0,01	$< 1 \times 10^{-8}$
	0,05	$4,91 \times 10^{-5}$
	0,1	$2,7 \times 10^{-4}$
	0,3	$1,44 \times 10^{-3}$
	0,5	$2,02 \times 10^{-3}$
1/1	0,05	$6,4 \times 10^{-6}$
	0,1	$2,21 \times 10^{-4}$
	0,3	$3,22 \times 10^{-4}$
6/1	0,3	$7,32 \times 10^{-3}$
2/1	0,3	$4,46 \times 10^{-4}$
1/2	0,1	$2,21 \times 10^{-4}$
1/3	0,1	$1,12 \times 10^{-5}$

Fonte: Autor.

Da Figura 61 a 64, apresenta-se a variação da condutividade elétrica em função das diferentes concentrações de anilina e a razão molar (oxidante/Ani), além das fotografias da variação de coloração das amostras de PVDF/PAni.

Figura 61 – Variação da condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni, em função da concentração de anilina, com razão molar 3/1



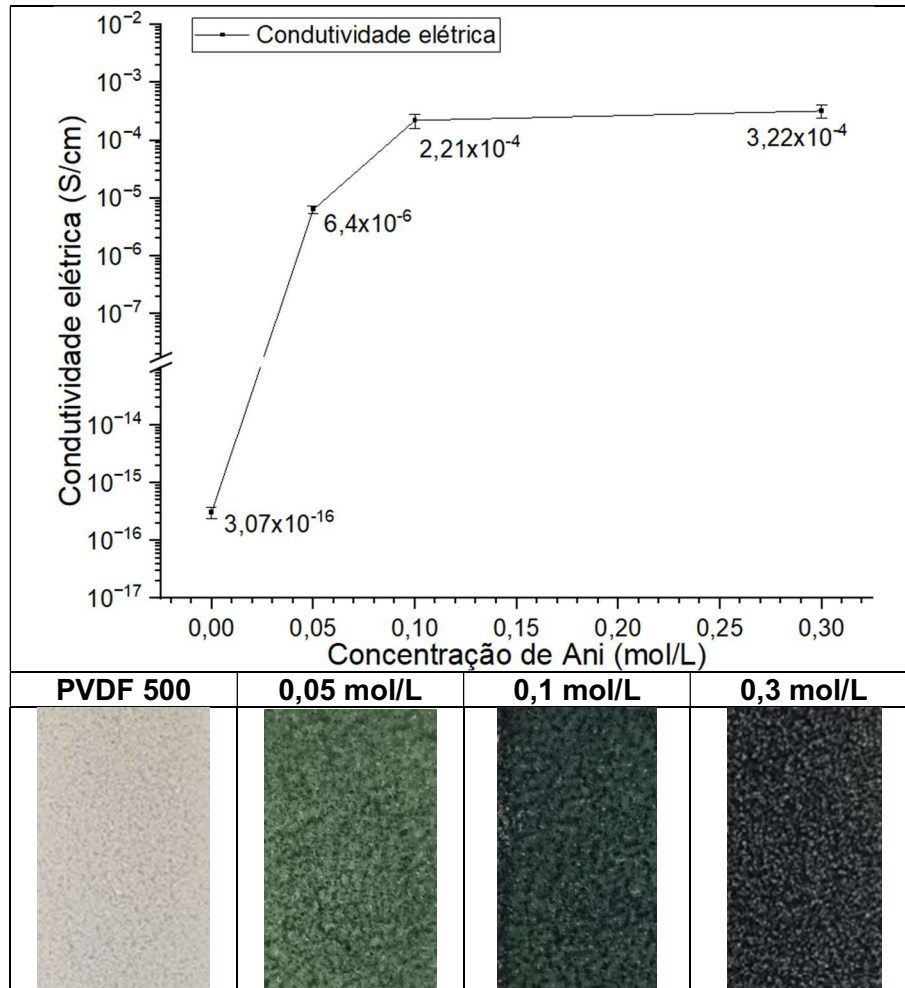
Fonte: Autor.

Sobre as fotografias digitais da Figura 61, a cor das amostras fabricadas por FLP-L (PVDF 500) muda de branco para tons verde claro e escuro, à medida em que a concentração do monômero aumenta.

Na curva da Figura 61, verifica-se que o PVDF 500 sem revestimento possui uma condutividade elétrica na ordem de  $10^{-16}$  S/cm, ou seja, é considerado como um isolante elétrico, de acordo com as especificações do fornecedor ( $>10^{-15}$  S/cm). Quanto à amostra com 0,01 mol/L de anilina, não foi possível medir a condutividade elétrica pelo método das quatro pontas, portanto, estima-se que seu valor seja inferior a  $10^{-8}$  S/cm. No tocante às amostras com concentrações de 0,05 e 0,1 mol/L de anilina, houve um aumento da condutividade elétrica, em torno de 11 e 12 ordens de grandeza, em relação ao PVDF 500. Finalmente, para as amostras com 0,3 e 0,5 mol/L de anilina, a condutividade elétrica aumentou apenas uma ordem de grandeza

para ambos os casos, em relação a concentração de 0,1 mol/L. Assim, para alcançar a condutividade elétrica de aproximadamente  $10^{-3}$  S/cm, a concentração de 0,3 mol/L produziria um revestimento eficaz, na razão molar de 3/1.

Figura 62 – Variação da condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni, em função da concentração de anilina, com razão molar 1/1

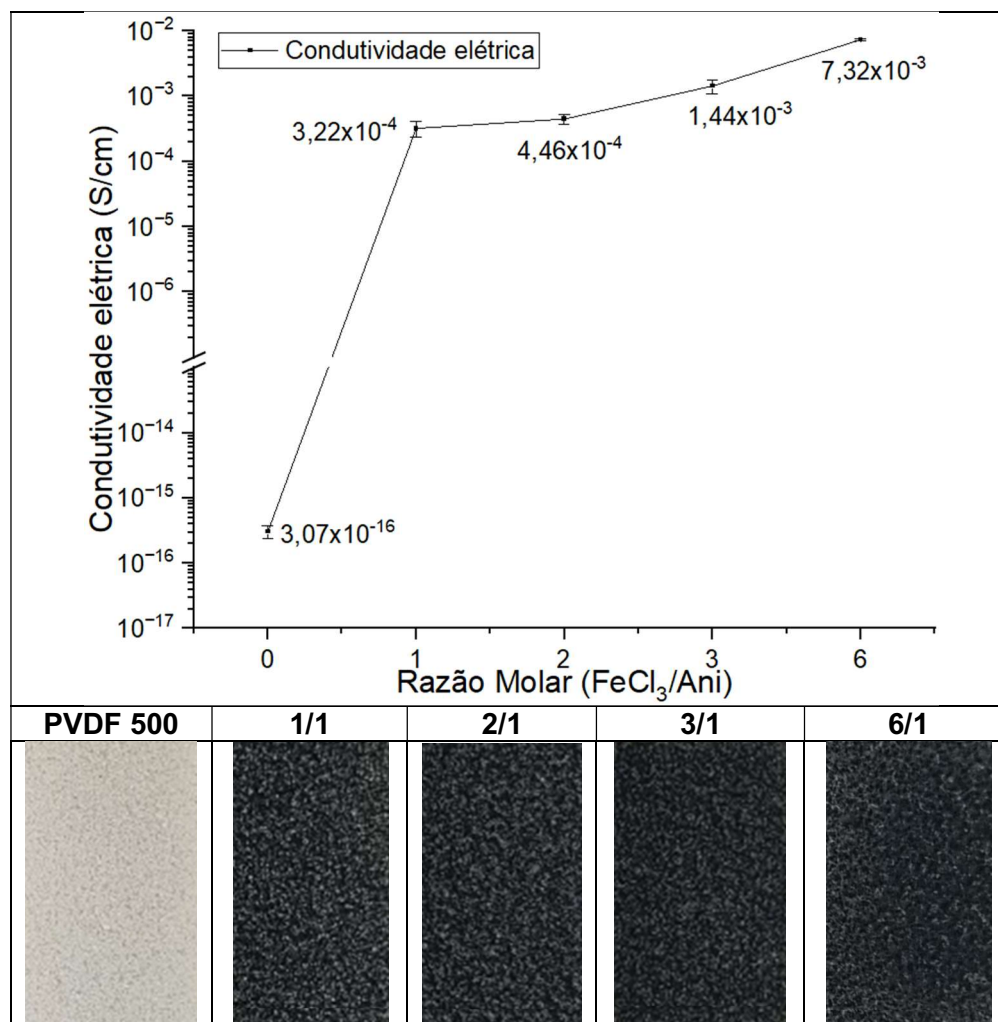


Na figura 62, também é observada a mudança na cor das amostras fabricadas por FLP-L (PVDF 500), indo de branco para tons verde claro e escuro, à medida em que a concentração do monômero aumenta.

Na amostra com concentração de 0,05 mol/L de anilina, o valor de condutividade elétrica foi de  $10^{-6}$  S/cm, aumento de aproximadamente 10 ordens de grandeza em relação ao PVDF 500. Em contrapartida, nas amostras com 0,1 e 0,3 mol/L de anilina, a condutividade elétrica aumentou apenas duas ordens de grandeza, em relação a concentração de 0,05 mol/L, ambas com mesma ordem de grandeza. Portanto, para obter condutividade elétrica em torno de  $10^{-4}$  S/cm, a concentração de

0,1 mol/L é suficiente para produzir um revestimento eficaz com uma razão molar de 1/1.

Figura 63 – Variação da condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni em função da razão molar com concentração de 0,3 mol/L de anilina



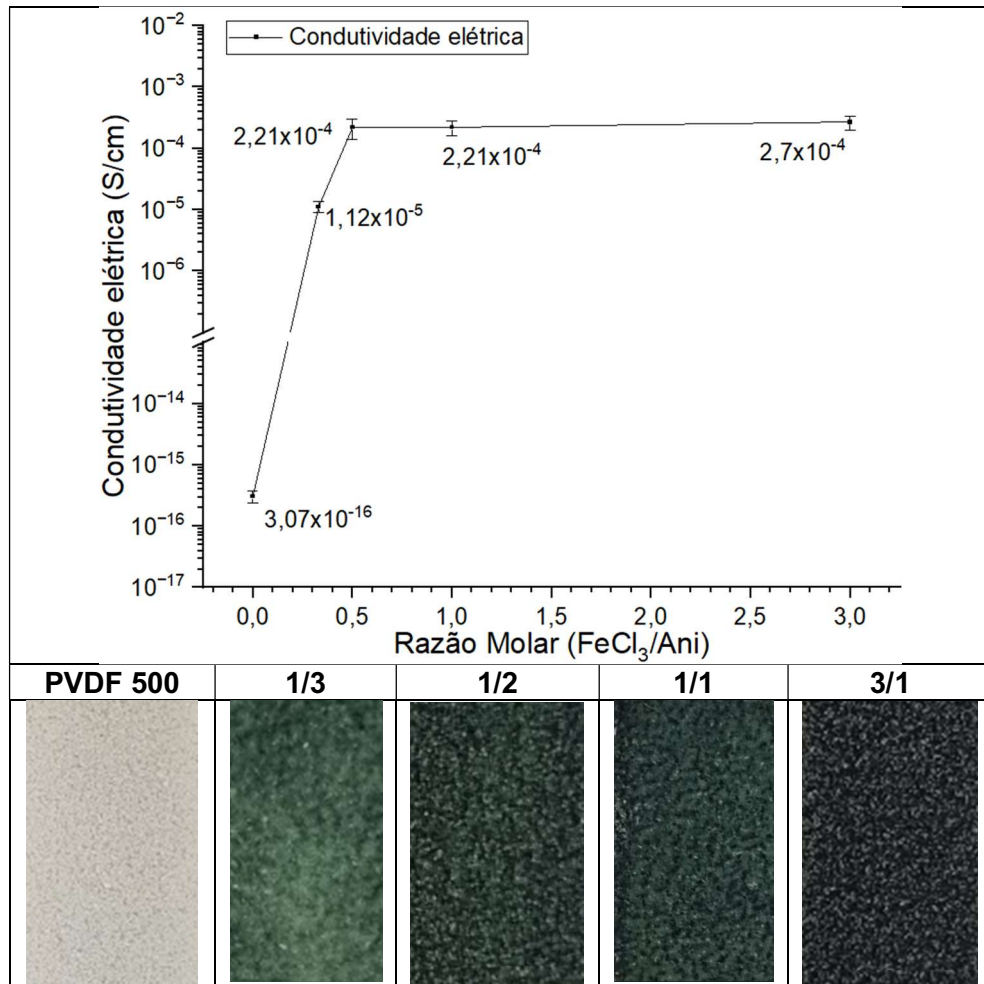
Fonte: Autor

Na figura 63, observa-se que não houve variação do branco para o verde claro nas amostras fabricadas por FLP-L (PVDF 500), a mudança vai de branco para tons verde escuro à medida que a razão molar aumenta por causa da maior concentração de anilina (0,3 mol/L).

Aqui, nas amostras com razão molar de 1/1 e 2/1, a condutividade elétrica foi de  $10^{-4}$  S/cm, ou seja, teve aumento de aproximadamente 12 ordens de grandeza em relação ao PVDF 500. No que tange às amostras com razões molares de 3/1 e 6/1, a condutividade elétrica aumentou apenas uma ordem de grandeza, para ambos os casos. Dessa forma, para atingir condutividade elétrica em torno de  $10^{-3}$  S/cm, a razão

molar de 3/1 é suficiente para produzir um revestimento eficaz com uma concentração de monômero de 0,3 mol/L.

Figura 64 – Variação da condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni em função da razão molar com concentração de 0,1 mol/L de anilina



Fonte: Autor

Na Figura 64, observa-se as amostras fabricadas por FLP-L (PVDF 500) voltou a mudar de branco para tons verde claro e escuro com o aumento da razão molar. Fato devido à menor concentração de anilina (0,1 mol/L).

A amostra com razão molar de 1/3 da Figura 64 apresenta condutividade elétrica de  $10^{-5}$  S/cm, aumento de aproximadamente 11 ordens de grandeza em relação ao PVDF 500. Já nas amostras com razões molares de 1/2, 1/1 e 3/1, a condutividade elétrica aumentou apenas uma ordem de grandeza em todos os três casos, em relação aos valores anteriores. Portanto, para atingir a condutividade elétrica em torno de  $10^{-4}$  S/cm, a razão molar de 1/2 é suficiente para produzir um revestimento eficaz com uma concentração de monômero de 0,1 mol/L.

Com base nesses resultados, foram utilizadas duas formulações para a produção de amostras de PVDF/PAni da etapa 4, conforme apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Formulações selecionadas para produção das amostras de PVDF/PAni

#	Nomenclatura	Razão Molar (Oxidante/Ani)	Concentração de Monômero	Condutividade elétrica
1	PVDF/PAni 500_1/2	1/2	0,1 mol/L	$10^{-4}$ S/cm
2	PVDF/PAni 500_3/1	3/1	0,3 mol/L	$10^{-3}$ S/cm

**Observação:** tempo de reação de 24 h

Fonte: Autor.

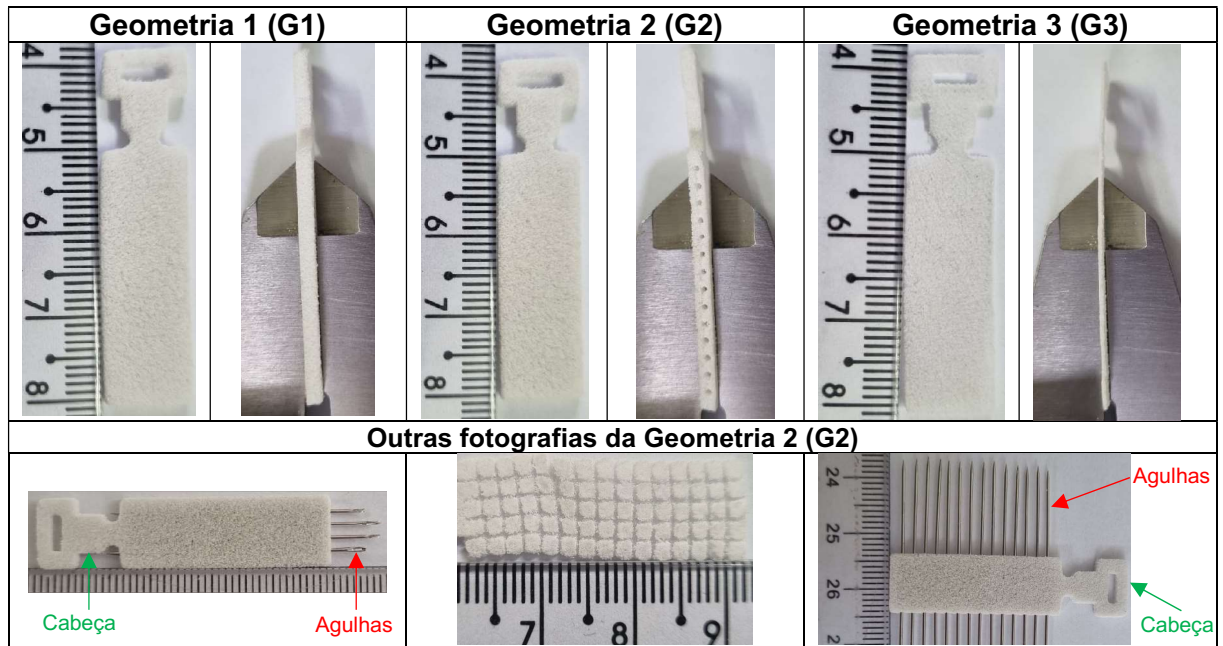
A amostra nomeada como PVDF/PAni 500\_1/2 representa uma razão molar de 1/2 e possui concentração de monômero de 0,1 mol/L, enquanto, a amostra PVDF/PAni 500\_3/1 representa uma razão molar de 3/1 e concentração de monômero de 0,3 mol/L. Essas formulações foram escolhidas para uma análise da resposta sensorial em diferentes configurações geométricas. A nomenclatura das duas combinações selecionadas será empregada na etapa 4 para designar as condições de reação, incluindo a razão molar e a concentração do monômero utilizadas em cada combinação.

#### 4.4 ETAPA 4: REVESTIMENTO COM PANI DAS AMOSTRAS FABRICADAS POR FLP-L COM DIFERENTES CONFIGURAÇÕES GEOMÉTRICAS

Para fabricação das amostras com as diferentes configurações geométricas, foi utilizado os parâmetros da amostra PVDF 500, com potência laser de 7 W e velocidade de varredura de 500 mm/s, representando uma porosidade de 53,42%. Na Figura 65, são apresentadas as fotografias digitais das amostras com designação de geometria 1 (G1), geometria 2 (G2) e geometria 3 (G3), fabricadas por FLP-L. Essas amostras foram posteriormente empregadas no processo de revestimento por meio da polimerização oxidativa in situ da anilina



Figura 65 – Configurações geométricas das amostras fabricadas por FLP-L



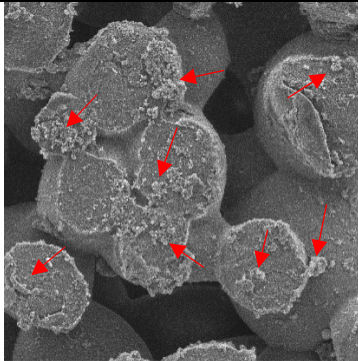
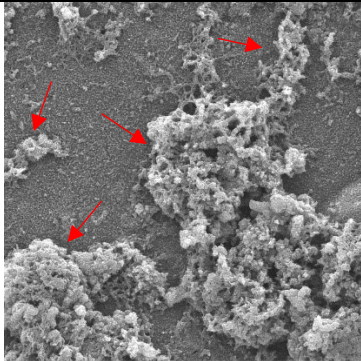
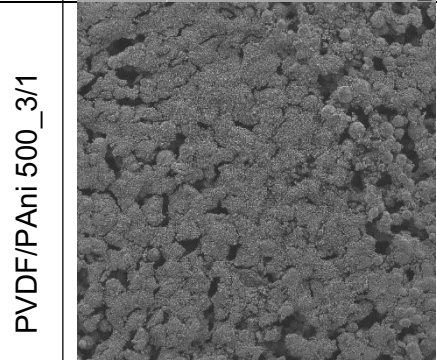
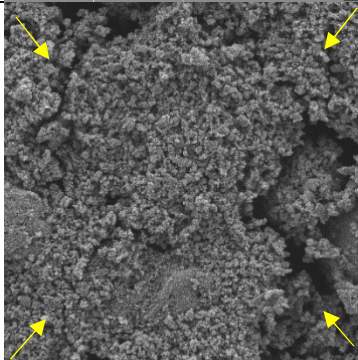
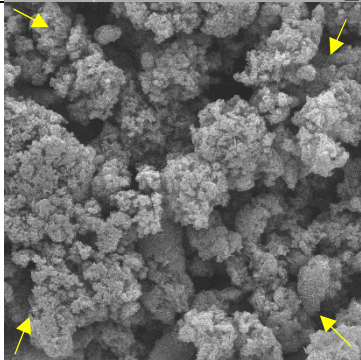
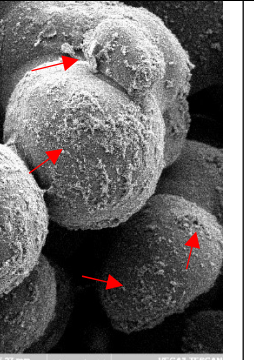
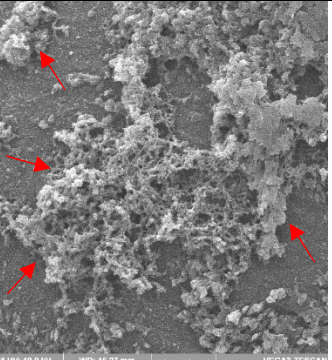
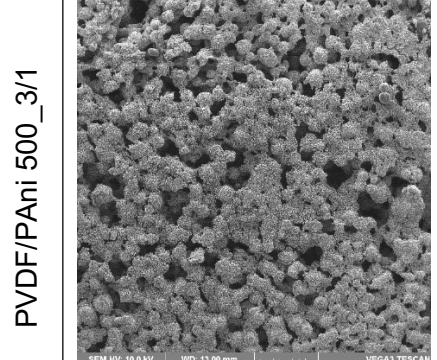
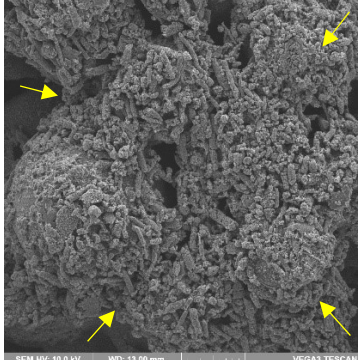
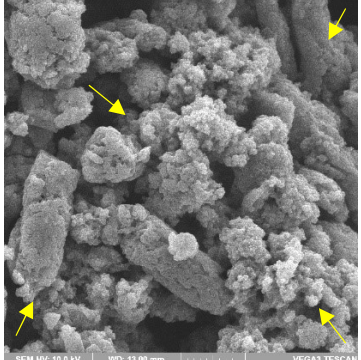
Fonte: Autor

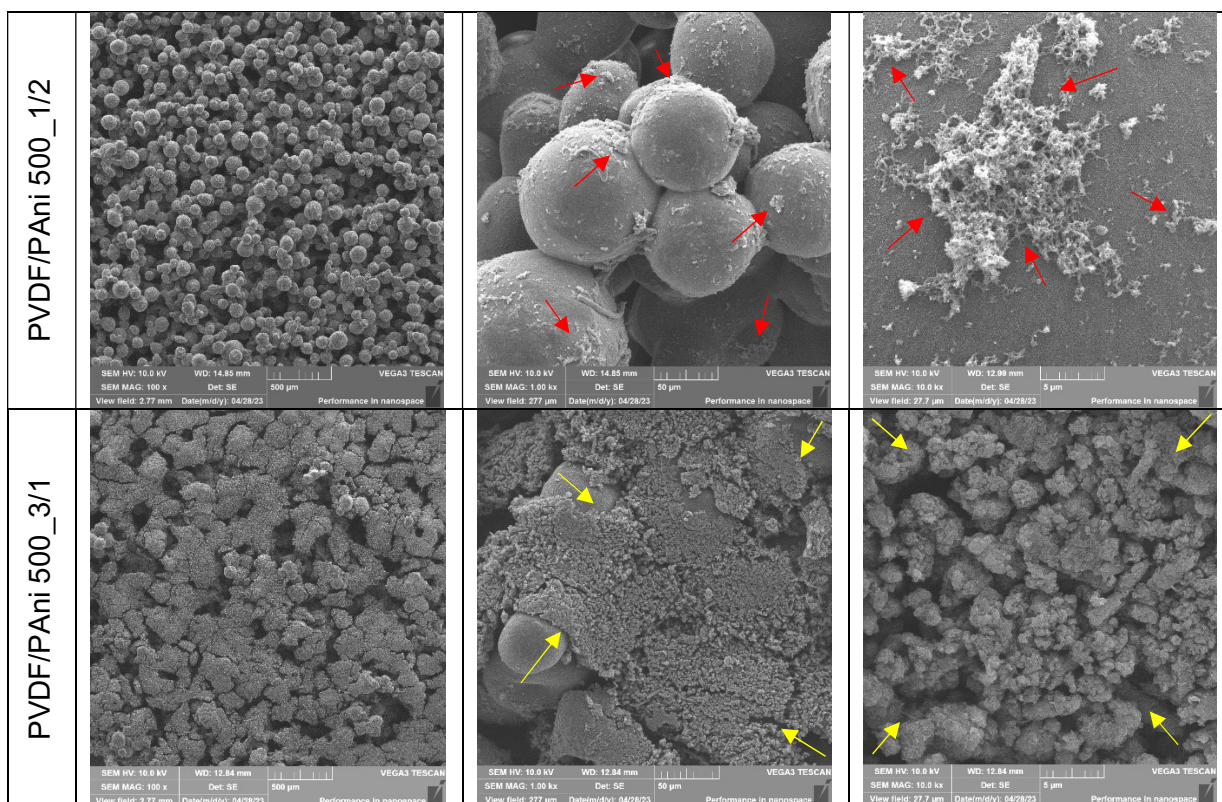
A (G1) e (G2) representa uma geometria volumétrica com espessura de 2 mm. Na (G2), é possível observar um conjunto de canais de diâmetro de 1 mm que atravessa as faces laterais (espessura), cujo intuito é de gerar caminhos para facilitar o direcionamento/deslocamento da PAni no interior da estrutura. Para extração do pó não processado dentro dos canais foram utilizadas agulhas. Por fim, a (G3) representa uma espessura de 0,5 mm. Observa-se em todas as amostras cabeças, as quais foram utilizadas como suporte durante o processo de revestimento e, posteriormente, removidas na conclusão deste.

#### 4.4.1 Etapa 4: Microscopia eletrônica de varredura das amostras PVDF/PAni

Na Figura 66, são apresentadas as micrografias, obtidas por MEV, das superfícies das amostras com as diferentes configurações geométricas, após o revestimento com PAni, nas duas formulações (informadas anteriormente na Tabela 17). As micrografias possuem magnificação de 100, 1000, e 10K vezes, respectivamente.

Figura 66 – Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies das amostras de PVDF/PAni com as diferentes configurações geométricas (G1, G2 e G3).

	100X	1000X	10KX
<b>G1</b>			
	<b>PVDF/PAni 500_1/2</b>		
<b>PVDF/PAni 500_3/1</b>			
<b>G2</b>			
	<b>PVDF/PAni 500_1/2</b>		
<b>PVDF/PAni 500_3/1</b>			
<b>G3</b>			



Fonte: Autor.


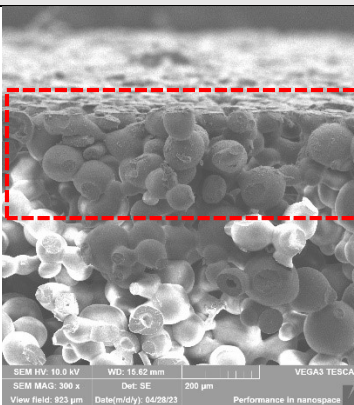
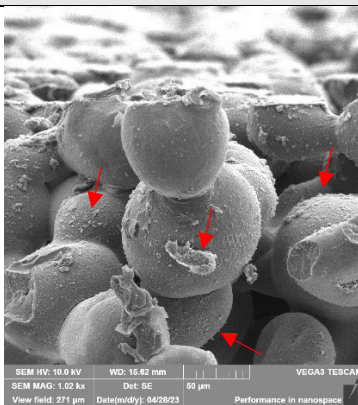

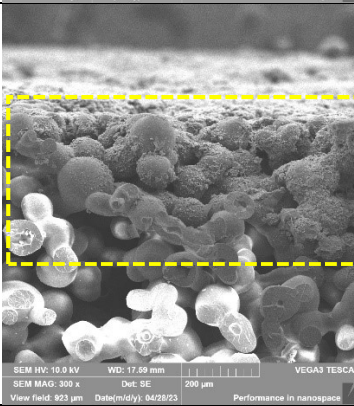
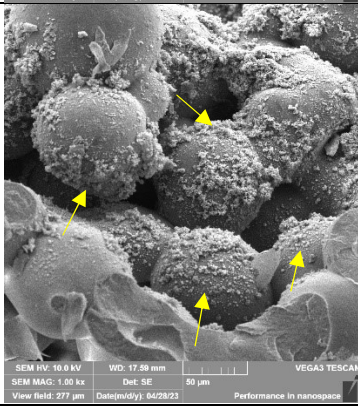

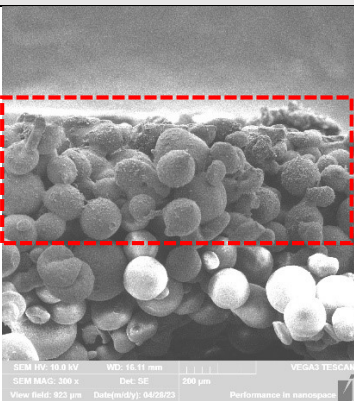
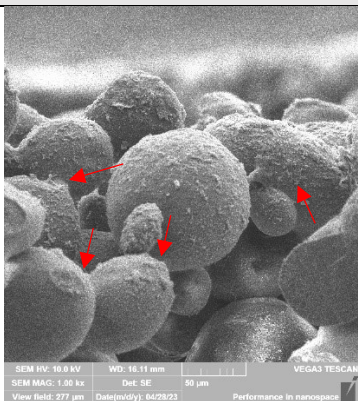
Ao observar as micrografias da Figura 66 e considerar as amostras PVDF/PAni 500\_1/2, identificou-se aglomerados de PAni (marcados com setas vermelhas) distribuídos aleatoriamente sob a superfície das partículas de pó. Esses aglomerados podem ser observados com a maior facilidade nas micrografias aumentadas 10 mil vezes. Já nas amostras PVDF/PAni 500\_3/1, esses aglomerados (indicados por setas amarelas) possuem dimensões maiores e cobrem praticamente toda a superfície das partículas de pó, deixando a amostra com menor porosidade sob a sua superfície em comparação com as amostras PVDF/PAni 500\_1/2, podendo ser melhor vistas nas micrografias com aumentos de 100 vezes. De acordo com Merlini *et al.* (2015) e Pang *et al.* (2014), essa morfologia dos aglomerados, formando uma rede condutora, é responsável pelas condutividades elétricas das amostras porosas.

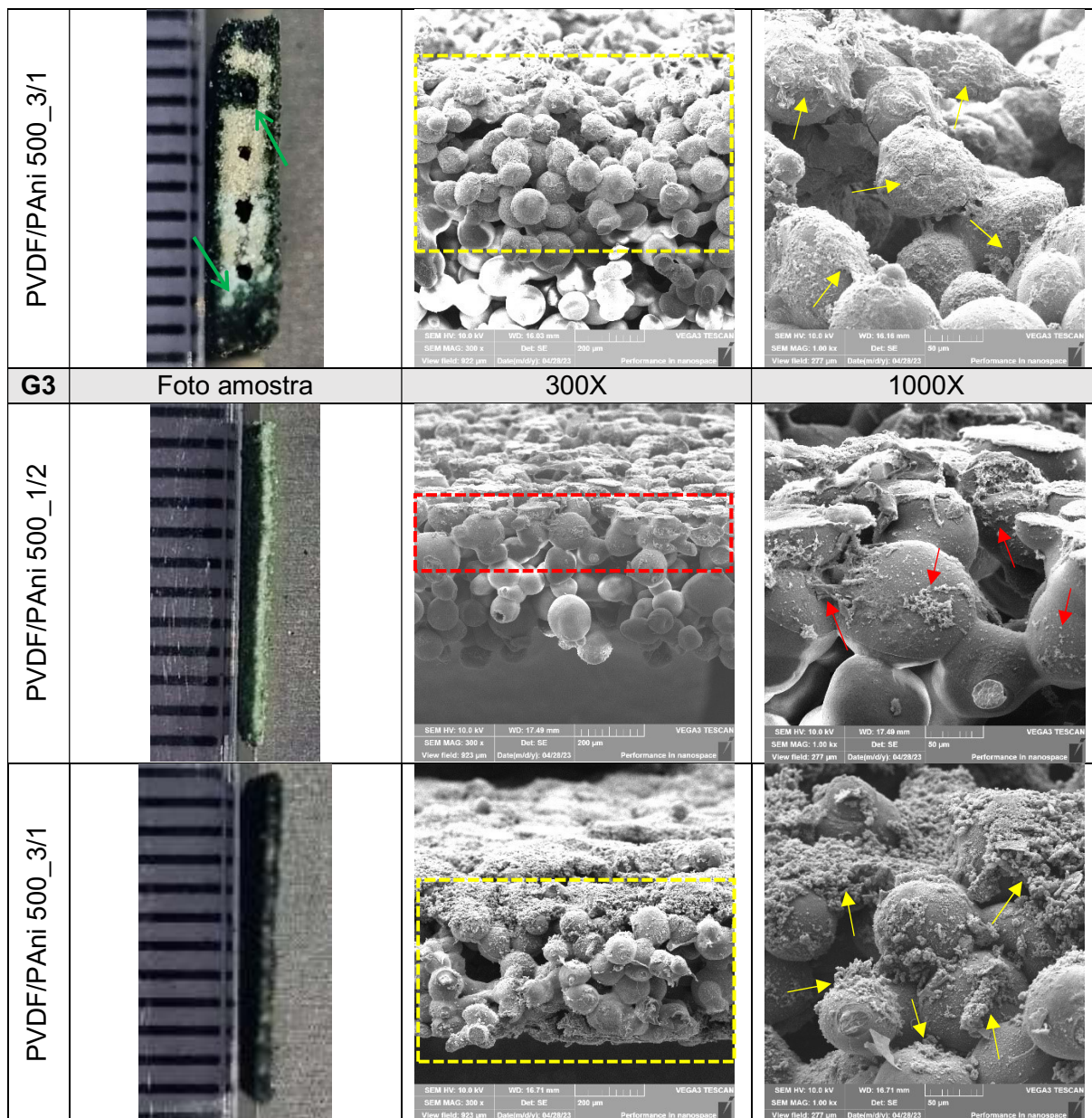
O aprimoramento no revestimento com PAni nas amostras PVDF/PAni\_3/1, em relação às de PVDF/PAni 500\_1/2, é resultado da concentração mais elevada de anilina (0,3 mol/L) e da maior razão molar (3/1). Como as amostras foram produzidas utilizando os mesmos parâmetros de fabricação, suas micrografias apresentam semelhanças, com pequenas variações na distribuição de PAni sobre a superfície. Na micrografia da amostra com Geometria 1 (G1) e, especificamente, na PVDF/PAni 500\_1/2, nota-se que as partículas exibem uma superfície plana. Essa superfície

corresponde ao lado de adesão entre a primeira camada e o substrato de poliamida no leito de pó.

Na Figura 67, há as fotografias digitais das seções transversais das amostras PVDF/PAni, juntamente com as micrografias obtidas por MEV. Essas amostras foram submetidas a fraturamento criogênico e são mostradas com magnificação de 300 e 1000 vezes, respectivamente.

Figura 67 – Micrografias, obtidas por MEV, das seções transversais das amostras PVDF/PAni com as diferentes configurações geométricas (G1, G2 e G3).

G1	Foto amostra	300X	1000X
PVDF/PAni 500_1/2			
PVDF/PAni 500_3/1			
G2	Foto amostra	300X	1000X
PVDF/PAni 500_1/2			



Fonte: Autor.

Com base nas imagens digitais das amostras apresentadas na Figura 67, constata-se que o revestimento com PAni não atingiu o interior da microestrutura das amostras, resultando na formação de uma camada fina, semelhante a uma casca, ao redor das bordas (pode ser observada, sutilmente a olho, a partir da coloração verde formada ao redor da estrutura porosa de cor branca), exceto na amostra configurada como G3 (PVDF/PAni 500\_3/1), onde a incorporação da PAni aconteceu internamente, devido a sua menor espessura 0,5 mm.

As micrografias com magnificação de 300 e 1000 vezes retratam a área específica da fina camada de revestimento com PAni. Nas micrografias com magnificação de 300 vezes, é possível observar os aglomerados de PAni dispostos nas bordas das amostras, marcados com retângulos de cor vermelha e amarela. Nas

micrografias com magnificação de 1000 vezes, os aglomerados foram indicados pelas setas vermelhas e amarelas, sendo que as setas de cor vermelha indicam as amostras PVDF/PAni com menor concentração de anilina, e as setas amarelas, as com maior concentração. E, assim como na Figura 66, as amostras com maior concentração de anilina possuem uma maior quantidade de aglomerados distribuídos nas bordas.

Na fotografia digital da amostra com geometria G2 (PVDF/PAni 500\_3/1), nota-se um revestimento interno em um dos canais internos (identificado com setas verdes). No entanto, nos demais canais, não foi possível observar esse mesmo comportamento. Assim, para alcançar um revestimento interno na microestrutura da amostra, sugere-se aumentar os tempos de reação ou, alternativamente, modificar a geometria interna.

No tocante à micrografia da amostra com geometria G3 (PVDF/PAni 500\_3/1), identificou-se os aglomerados de PAni no interior da amostra, com uma maior concentração desses aglomerados nas bordas, semelhantemente aos casos anteriores. Esse revestimento completo está relacionado à menor espessura da amostra (0,5 mm), à maior concentração de anilina (0,3 mol/L) e maior razão molar (3/1).

Na Tabela 18, há os valores aproximados da espessura de revestimento, calculados por meio do *software* ImageJ, utilizando as micrografias com magnificação de 300 vezes da Figura 67.

Tabela 18 – Dimensões aproximadas do revestimento das amostras PVDF/PAni

Configuração geométrica	Amostra PVDF/PAni	Espessura de revestimento
G1	PVDF/PAni 500_1/2	0,202 mm
G1	PVDF/PAni 500_3/1	0,415 mm
G2	PVDF/PAni 500_1/2	0,329 mm
G2	PVDF/PAni 500_3/1	0,527 mm
G3	PVDF/PAni 500_1/2	0,180 mm
G3	PVDF/PAni 500_3/1	0,458 mm

Fonte: Autor

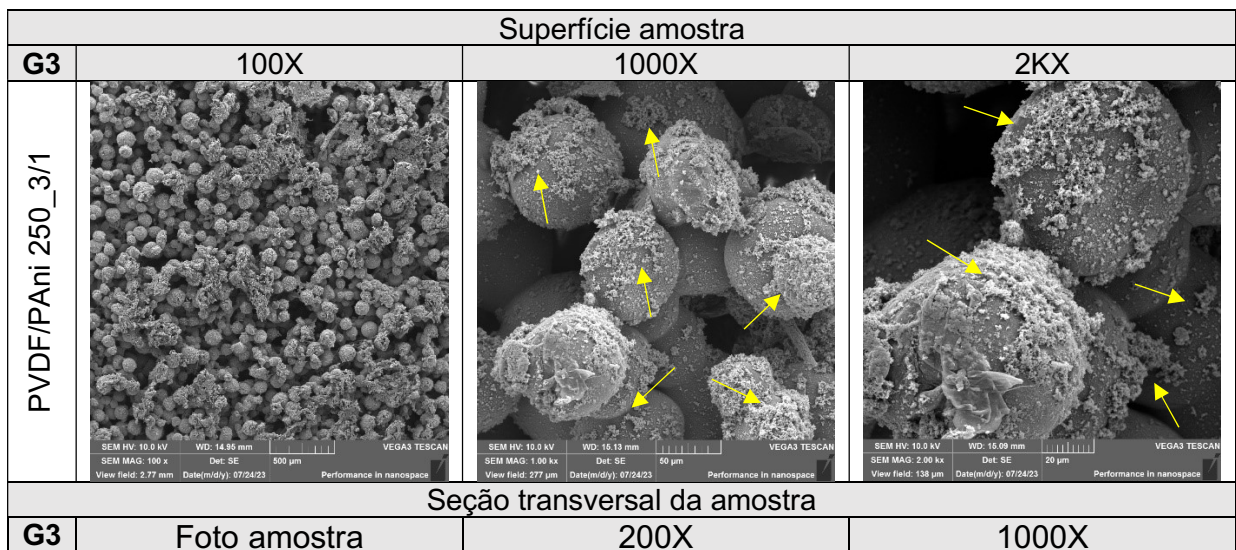
A análise da Tabela 18 permite concluir que a aplicação de uma concentração de 0,1 mol/L de anilina e uma razão molar de 1/2 resulta em revestimentos de menor espessura em comparação com a concentração de 0,3 mol/L de anilina e razão molar de 3/1. Acredita-se que tanto uma maior razão molar quanto uma maior concentração do monômero aumentam a espessura do revestimento, uma vez que o tempo de reação (24 h) foi mantido constante para todas as amostras.

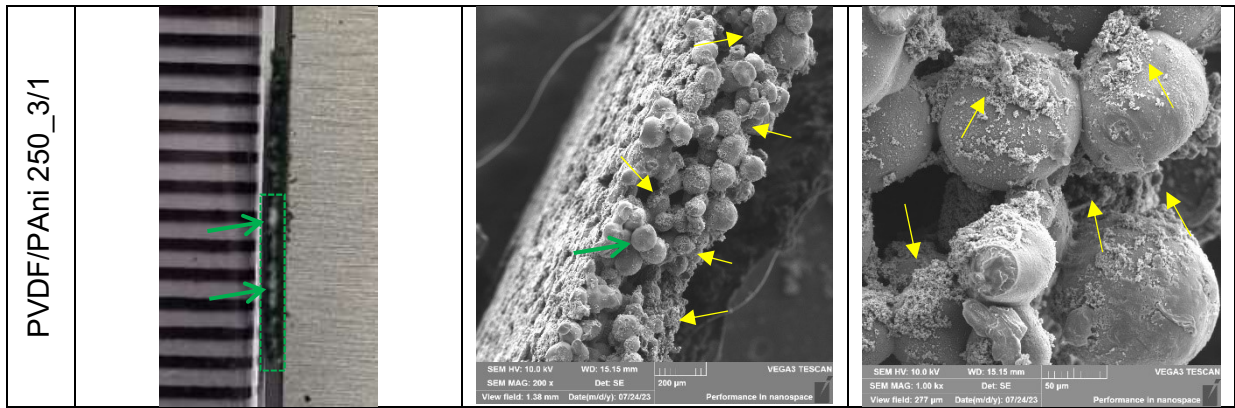
O valor máximo de espessura (0,527 mm) foi alcançado na configuração G2 (PVDF/PAni 500\_3/1), o que pode estar relacionado, de alguma forma, aos canais internos da amostra porosa, que possibilitam a difusão da PAni entre as partículas de PVDF. No entanto, é importante ressaltar que a função plena dos canais não foi alcançada. O segundo maior valor de espessura de revestimento (0,458 mm) é advindo da amostra com configuração G3 (PVDF/PAni 500\_3/1), reflexo do revestimento abrangente de PAni, tanto interna quanto externamente, atribuído à geometria específica dessa amostra, cuja espessura é de 0,5 mm.

Assim, optou-se pela geometria G3 (PVDF/PAni 500\_3/1) para o revestimento *in situ* das amostras produzidas por FLP-L, com os parâmetros da amostra PVDF 250, cuja porosidade é representada pelo valor de 28,92%, objetivando-se avaliar se resultados comparáveis podem ser alcançados em uma amostra com menor porosidade.

Na Figura 68, há as micrografias, obtidas por MEV, da superfície da amostra PVDF/PAni 250\_3/1, com magnificação de 100, 1000, e 2K vezes, respectivamente. Nela, também é apresentada a fotografia digital da seção transversal da amostra e suas respectivas micrografias, obtidas por MEV, com fraturamento criogênico, mostradas com aumentos de 200 e 1000 vezes.

Figura 68 – Micrografias obtidas por MEV da superfície e seção transversal da amostra PVDF/PAni 250\_3/1





Fonte: Autor.

Nas micrografias da superfície das amostras, observa-se aglomerados de PAni distribuídos de forma aleatória (setas amarelas), semelhante ao que foi observado nas amostras PVDF/PAni\_500\_3/1.

A partir da fotografia digital da seção transversal, é possível identificar que o revestimento com PAni não alcançou completamente o interior da microestrutura da amostra. Inclusive, algumas regiões internas exibem uma coloração branca, sugerindo que o revestimento não se estendeu completamente nessas áreas, conforme indicado pelas setas verdes. Em contrapartida, em outras partes da seção transversal, o revestimento foi eficaz, sendo possível identificar aglomerados de PAni no interior da amostra. Esse aspecto é corroborado pelas micrografias com ampliações de 200 e 1000 vezes, destacadas por setas amarelas.

Sobre as áreas sem revestimento, infere-se se tratar de regiões com uma microestrutura mais densa, resultante de uma coalescência completa das partículas, o que dificulta a difusão da PAni entre as partículas de PVDF, especialmente, devido ao menor valor de velocidade de varredura utilizado na fabricação da amostra. Portanto, concluiu-se que a porosidade das amostras exerce uma influência direta na eficiência do revestimento interno de PAni.

#### 4.4.2 Etapa 4: Condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni

Os resultados da condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni, com as diferentes configurações geométricas e tempo de reação de 24h, são apresentados na Tabela 19, e, sua representação, na Figura 69.

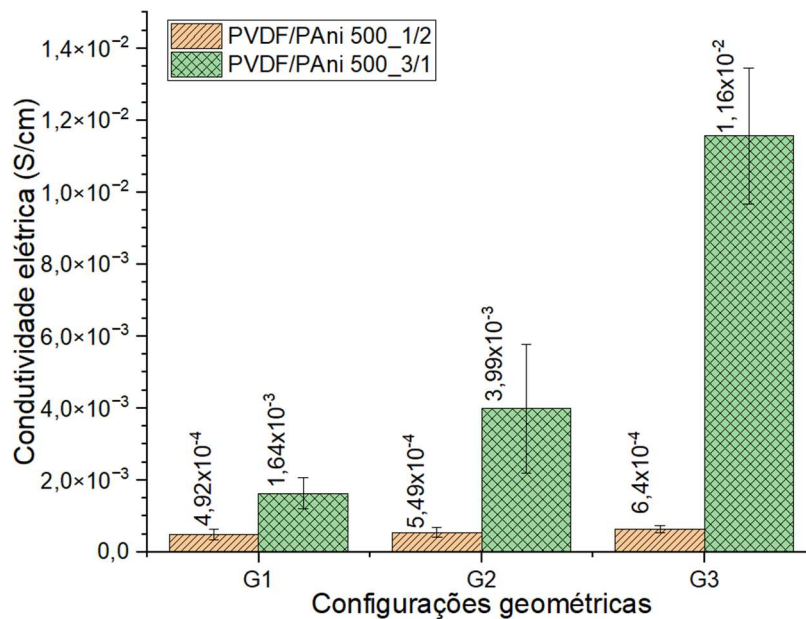


Tabela 19 – Condutividades elétricas amostras com diferentes estruturas

Configuração geométrica	Amostra PVDF/PAni	Condutividade elétrica (S/cm)
G1	PVDF/PAni 500_1/2	$4,92 \times 10^{-4}$
G1	PVDF/PAni 500_3/1	$1,64 \times 10^{-3}$
G2	PVDF/PAni 500_1/2	$5,49 \times 10^{-4}$
G2	PVDF/PAni 500_3/1	$3,99 \times 10^{-3}$
G3	PVDF/PAni 500_1/2	$6,4 \times 10^{-4}$
G3	PVDF/PAni 500_3/1	$1,16 \times 10^{-2}$

Fonte: Autor.

Figura 69 – Condutividade das amostras PVDF/PAni com diferentes configurações geométricas (G1, G2 e G3).



Fonte: Autor.

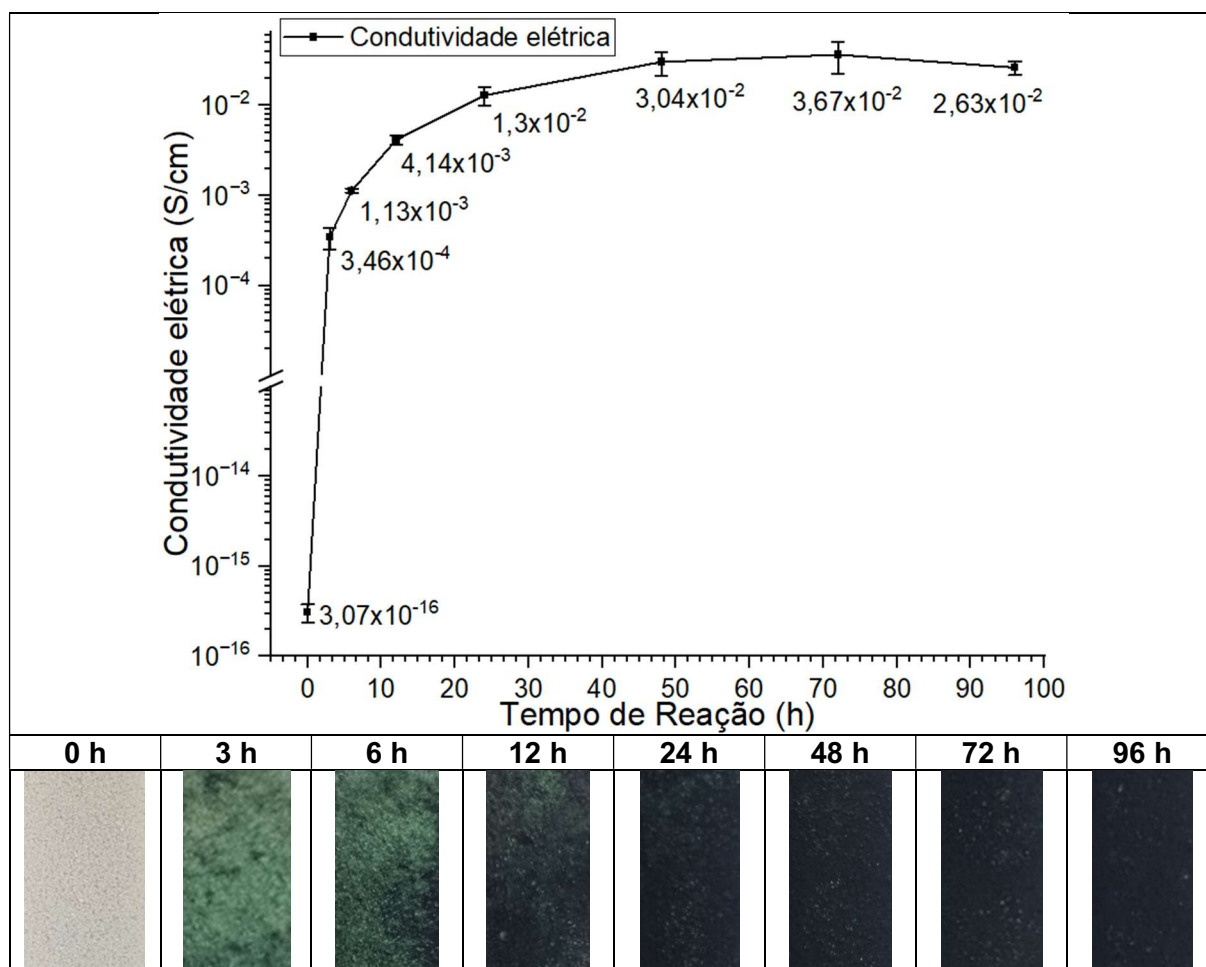
Conforme a Figura 69, as amostras com formulação denominada PVDF/PAni 500\_1/2 resultaram em condutividades elétricas de  $10^{-4}$  S/cm nas três configurações geométricas. Enquanto, nas amostras com formulação nomeada como PVDF/PAni 500\_3/1 e com configurações G1 e G2, a condutividade elétrica aumentou apenas uma ordem de grandeza, comparada aos valores das amostras anteriores. No PVDF/PAni 500\_3/1 com configuração G3, houve condutividade elétrica de  $10^{-2}$  S/cm, com aumento de apenas uma ordem de grandeza em relação aos valores anteriores, contudo, esse foi o máximo valor alcançado. A melhoria na condutividade elétrica foi atribuída à menor espessura (0,5 mm) da amostra, o que facilitou a incorporação interna da PAni, gerando assim uma maior quantidade de caminhos condutores dentro da matriz de PVDF. Estes resultados podem ser corroborados pelas micrografias MEV

previamente apresentadas na Figura 67, que mostram claramente as regiões isolantes e condutoras na seção transversal das amostras.

Nas amostras com porosidade de 28,92%, designadas como PVDF/PAni 250\_3/1 e com uma configuração G3, o valor de condutividade elétrica resultou em  $6,52 \times 10^{-2} \text{ S/cm} \pm 1,29 \times 10^{-2}$ , permanecendo na faixa de  $10^{-2} \text{ S/cm}$ . Resultado semelhante ao observado nas amostras PVDF/PAni 500\_3/1 com configuração G3.

Com esses resultados e considerando: (i) a formulação PVDF/PAni 500\_3/1 e (ii) a configuração geométrica 3 (G3), foram testados os tempos de síntese na polimerização oxidativa *in situ*. A figura 70, representa a variação da condutividade elétrica em função dos tempos de reação, além das fotografias digitais com variação de coloração das amostras de PVDF/PAni.

Figura 70 – Variação da condutividade elétrica das amostras PVDF/PAni em função do tempo de reação



Fonte: Autor.

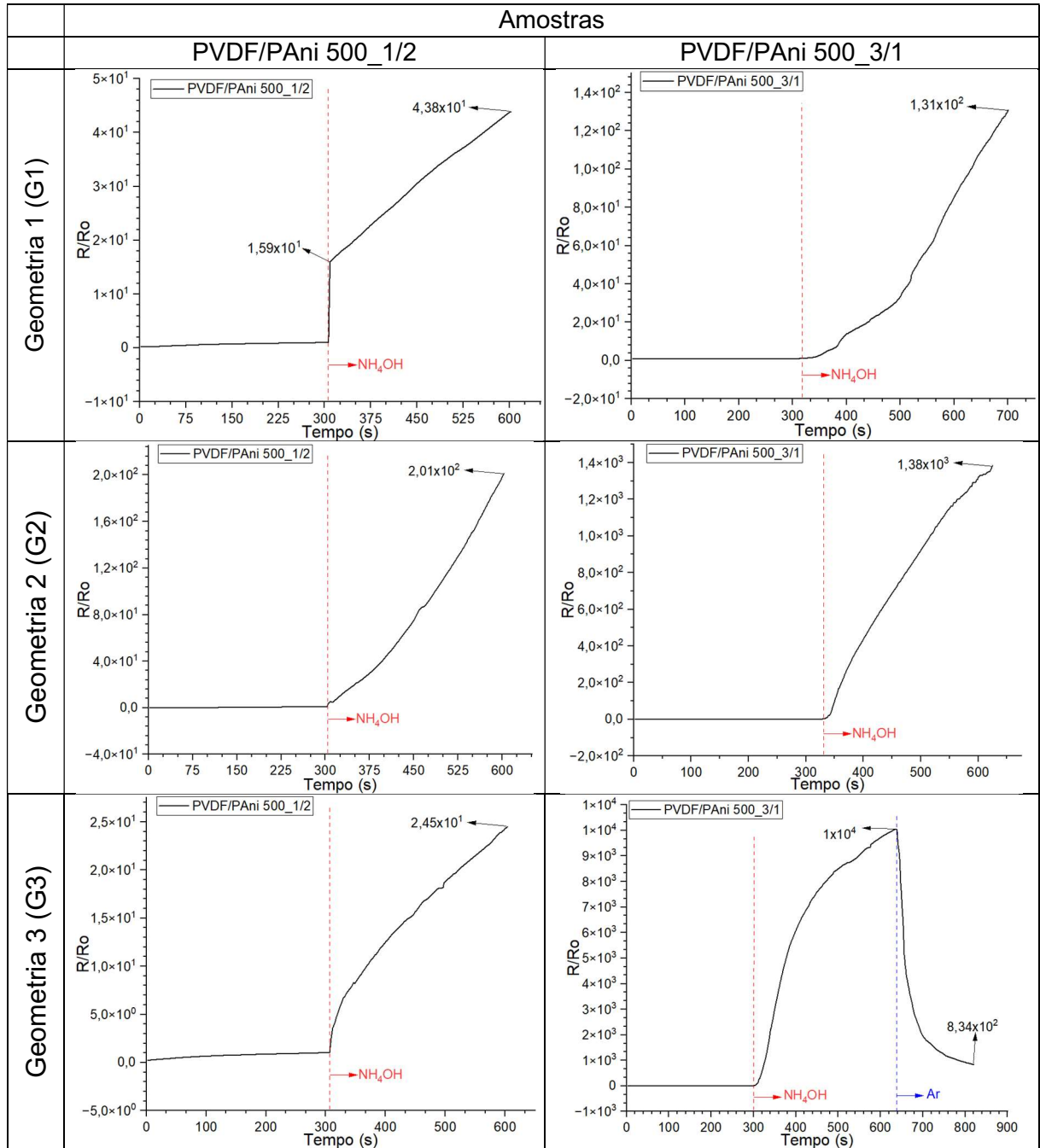
A partir dessas fotografias digitais, observou-se que a cor das amostras fabricadas por FLP-L (PVDF 500) evolui de branco para tons de verde claro e escuro, à medida que o tempo de síntese aumenta.

Ainda, na curva da Figura 70, verifica-se uma condutividade elétrica de  $10^{-16}$  S/cm do PVDF 500 sem revestimento. Contudo, após 3h de reação, há um significativo aumento dessa condutividade, passando para  $10^{-4}$  S/cm. Nas amostras com 6 e 12h de reação, a condutividade elétrica aumentou uma ordem de grandeza em relação à amostra anterior, assim como nas amostras com 24, 48, 72 e 96h de reação, as quais se estabilizaram na ordem de grandeza de  $10^{-2}$  S/cm. Concluindo-se que, para alcançar o maior valor de condutividade elétrica ( $10^{-2}$  S/cm), o período de 24h aparenta ser suficiente para que seja feito um revestimento eficaz.

#### **4.4.3 Etapa 4: Resposta sensorial na presença de hidróxido de amônio**

Na Figura 71, há as curvas da sensibilidade ( $R/R_0$ ) das amostras PVDF/PAni em função do tempo (s), quando submetidas ao gás de hidróxido de amônio, a partir dos 300s. Ilustram-se as amostras com as duas formulações (informadas anteriormente na Tabela 17) e as três configurações geométricas (G1, G2 e G3), citadas previamente. Devido aos resultados apresentarem escalas diferentes, a Figura 71, representa a sensibilidade para cada condição, no entanto, no Apêndice F é disponibilizado dos gráficos comparativos na mesma escala para as duas formulações em fusão das três configurações geométricas. A sensibilidade ( $R/R_0$ ), denotada por  $R_0$ , representa o valor da resistência elétrica inicial da amostra sem contacto com o gás e R, o valor da resistência elétrica em contacto com o gás.

Figura 71 – Curvas de resposta sensorial na presença de hidróxido de amônio



Fonte: Autor.

Na Figura 71, observar-se que, em todas as amostras, o valor da  $R/R_0$  se mantém constante no intervalo de 0 a 300s, evidenciado por um comportamento linear. Esse intervalo representa a estabilização da sensibilidade sem contato com o gás. Decorrido esse tempo, as amostras entram em contato com o  $NH_4OH$ , e a sensibilidade cresce constantemente até ser interrompido o contato, aos 600s. O último valor na curva corresponde ao máximo valor de sensibilidade ( $R/R_0$ ) atingido pela amostra na interação com o  $NH_4OH$ .

Na Tabela 20, constam os valores de resistência elétrica inicial ( $R_0$ ), o valor de resistência elétrica máxima ( $R_M$ ) alcançada pela amostra quando interage com o gás ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e a sensibilidade calculada a partir da Equação 11.

Tabela 20 – Valores de resposta sensorial das amostras PVDF/PAni em contacto com gás  $\text{NH}_4\text{OH}$

Amostras / Geometria	PVDF/PAni 500_1/2			PVDF/PAni 500_3/1		
	$R_0$ ( $\Omega$ )	$R_M$ ( $\Omega$ )	S ( $R_M/R_0$ )	$R_0$ ( $\Omega$ )	$R_M$ ( $\Omega$ )	S ( $R_M/R_0$ )
<b>G1</b>	$1,25 \times 10^6$	$5,48 \times 10^7$	$4,38 \times 10^1$	$1,82 \times 10^4$	$2,38 \times 10^6$	$1,31 \times 10^2$
<b>G2</b>	$1,20 \times 10^6$	$2,40 \times 10^8$	$2,01 \times 10^2$	$1,64 \times 10^5$	$2,27 \times 10^8$	$1,38 \times 10^3$
<b>G3</b>	$1,61 \times 10^6$	$3,94 \times 10^7$	$2,45 \times 10^1$	$1,18 \times 10^4$	$1,19 \times 10^8$	$1 \times 10^4$

Fonte: Autor.

Ao analisar as amostras de PVDF/PAni 500\_1/2, nota-se que a amostra com a geometria 2 (G2) apresentou um desempenho superior, com um valor de sensibilidade de duas ordens de grandeza em comparação às amostras G1 e G3, cuja sensibilidade é de apenas uma ordem de grandeza. Essa melhora na sensibilidade da G2 pode estar relacionada à incorporação da PAni na microestrutura interna do PVDF, facilitada pelos canais internos presentes na G2.

Nas amostras de PVDF/PAni 500\_3/1, a G3 apresentou um desempenho significativo, com um valor de sensibilidade de quatro ordens de grandeza em relação às amostras das G1 e G2, as quais apresentaram uma sensibilidade de duas e três ordens de grandeza, respectivamente. A melhora de sensibilidade na G3 está associada à eficiente incorporação da PAni sobre as partículas de PVDF, como mostrado nas imagens MEV do item 4.4.1. Essa incorporação gerou uma elevada área superficial de detecção, facilitando a difusão do gás.

Os maiores valores de sensibilidade observados nas amostras PVDF/PAni 500\_3/1 em comparação com as PVDF/PAni 500\_1/2 podem estar relacionados à maior quantidade de monômero e à razão molar oxidante/monômero. Esses fatores podem resultar em um maior grau de protonação, aumentando assim a condutividade elétrica e a sensibilidade de resposta.

Na amostra de PVDF/PAni 250\_3/1, há uma  $R_0 = 6,75 \times 10^4 \Omega$  e  $R_M = 3,22 \times 10^6 \Omega$ , resultando em uma ( $R_M/R_0$ ) de  $4,77 \times 10^1$ , o que indica uma sensibilidade de uma ordem de grandeza. Embora a amostra apresente um valor de condutividade elétrica na ordem de  $10^{-2} \text{ S/cm}$ , seu revestimento apenas superficial, dificulta a estabilidade da corrente elétrica em função do tempo na ausência do gás.

Além da maior sensibilidade das amostras PVDF/PAni 500\_3/1 com G3 em relação às outras amostras, pode-se destacar uma estabilidade instantânea da

corrente elétrica em função do tempo na ausência do gás (Apêndice G). Acredita-se que o comportamento contrário nas outras amostras esteja relacionado à incorporação da PANi apenas na superfície das amostras, o que gerou uma estrutura condutora superficial e isolante internamente, como mostrado nas imagens MEV do item 4.4.1.

Por apresentar um desempenho superior, foi avaliada reversibilidade da amostra PVDF/PAni 500\_3/1 com G3. O  $\text{NH}_4\text{OH}$  foi removido e a amostra foi mantida em contato com o ar até que o valor da corrente elétrica atingisse um valor próximo ao inicial  $R/R_0$ . No gráfico (Figura 71), a linha de traços azul (com seta denominada Ar) representa a amostra sem interação com o  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a partir dela, nota-se que, em aproximadamente 180s, o valor da sensibilidade diminuiu duas ordens de grandeza.

Conforme a subseção dedicada aos sensores de gás (item 2.6.1), os tempos de resposta e recuperação são os tempos mínimos para que atinjam uma resposta estável. Na Tabela 21, apresentam-se os tempos de resposta e recuperação da amostra PVDF/PAni 500\_3/1 com G3 em função do valor de sensibilidade ( $R/R_0$ ) atingido.

Tabela 21 – Tempos de resposta e recuperação das amostras PVDF/PAni 500\_3/1 com G3

Tempos de resposta		Tempos de recuperação	
S ( $R/R_0$ )	Tempo (s)	S ( $R/R_0$ )	Tempo (s)
$2,98 \times 10^1$	0 a 10	$4,19 \times 10^3$	0 a 24
$3,67 \times 10^2$	11 a 22	$8,34 \times 10^2$	25 a 180
$4,14 \times 10^3$	23 a 70	-	-
$1 \times 10^4$	71 a 340	-	-

Observações: Os valores  $R/R_0$  representam os pontos da curva PVDF/PAni 500\_3/1 com G3

Fonte: Autor.

Na tabela acima, observa-se que, no intervalo de 0 a 10s, a sensibilidade atinge uma ordem de grandeza ( $2,98 \times 10^1$ ). Entre 11 e 22s, houve um aumento para duas ordens de grandeza ( $3,67 \times 10^2$ ), seguido por um aumento de três ordens de grandeza no intervalo de 23 a 70 s. Após os 71 segundos, foram 4 ordens de grandeza, mantendo-se constante até os 340s. Sem interação com o  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a amostra leva entre 0 a 24s para atingir uma sensibilidade de recuperação de uma ordem de grandeza, e, após os 25s, ocorre um aumento de duas ordens de grandeza, mantendo-se constante até os 180s.

No estudo conduzido por Wojkiewicz (2011), foram produzidos filmes finos de PVDF, com espessura de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , que foram revestidos com PANi,

via polimerização *in situ*, com a finalidade de detectar a presença de amônia. A condutividade elétrica dessas amostras resultou em um valor de 0,2 S/cm. Quando expostas a amônia, o seu tempo de resposta foi de 3min, retornando ao seu valor inicial de resistência após 20 min.

No estudo de Wu *et al.* (2020), foi desenvolvido um sensor de gás de amônia, baseado em membranas comerciais flexíveis e porosas (45  $\mu\text{m}$ ), de PVDF/PAni e MWCNT-PVDF/PAni, as quais foram revestidas por polimerização *in situ*. O tempo de resposta/recuperação do PVDF/PAni foi de 93s / 189s, enquanto, o do MWCNT-PVDF/PAni foi de 76s / 26s.

Já no estudo realizado por Chen *et al.* (2020), cujo sensor de gás de amônia foi desenvolvido com base em membranas comerciais flexíveis e porosas de PVDF/PAni, revestidas por meio de polimerização *in situ* com uma solução contendo 0,1 mol/L de anilina, o tempo de resposta/recuperação do PVDF/PAni foi de 75s / 1050s, no entanto, não foi possível recuperar o valor de resistência original.

No estudo conduzido por Lv *et al.* (2021), foram desenvolvidos dois sensores de gás de amônia baseados em membranas comerciais de PVDF, sendo revestidas com PAni por polimerização *in situ*. Além disso, um dos sensores empregou o poli(ácido estireno sulfônico) (PSS) como aditivo, resultando na configuração PVDF-PSS/PAni, com o objetivo de melhorar o tempo de resposta do sensor. O tempo de resposta/recuperação foi similar, em torno de 160s / 400s, para os dois casos.

No que tange aos tempos de resposta/recuperação da amostra PVDF/PAni 500\_3/1 com G3, estes alcançaram valores aceitáveis e comparáveis com outros trabalhos da literatura, tornando as partículas de pó de PVDF uma alternativa viável para a produção de geometrias porosas revestidas posteriormente com PAni para detectar amônia, o que, por conseguinte, demonstra o potencial da manufatura aditiva por FLP-L como um processo alternativo para aplicações no segmento de sensores de gás.

A partir do exposto, infere-se que todas as amostras são sensíveis ao gás, pois, ao entrarem em contato com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a resistência elétrica aumentou imediatamente, fato atribuído à elevada área superficial das amostras porosas PVDF/PAni, o que facilita a difusão do gás.

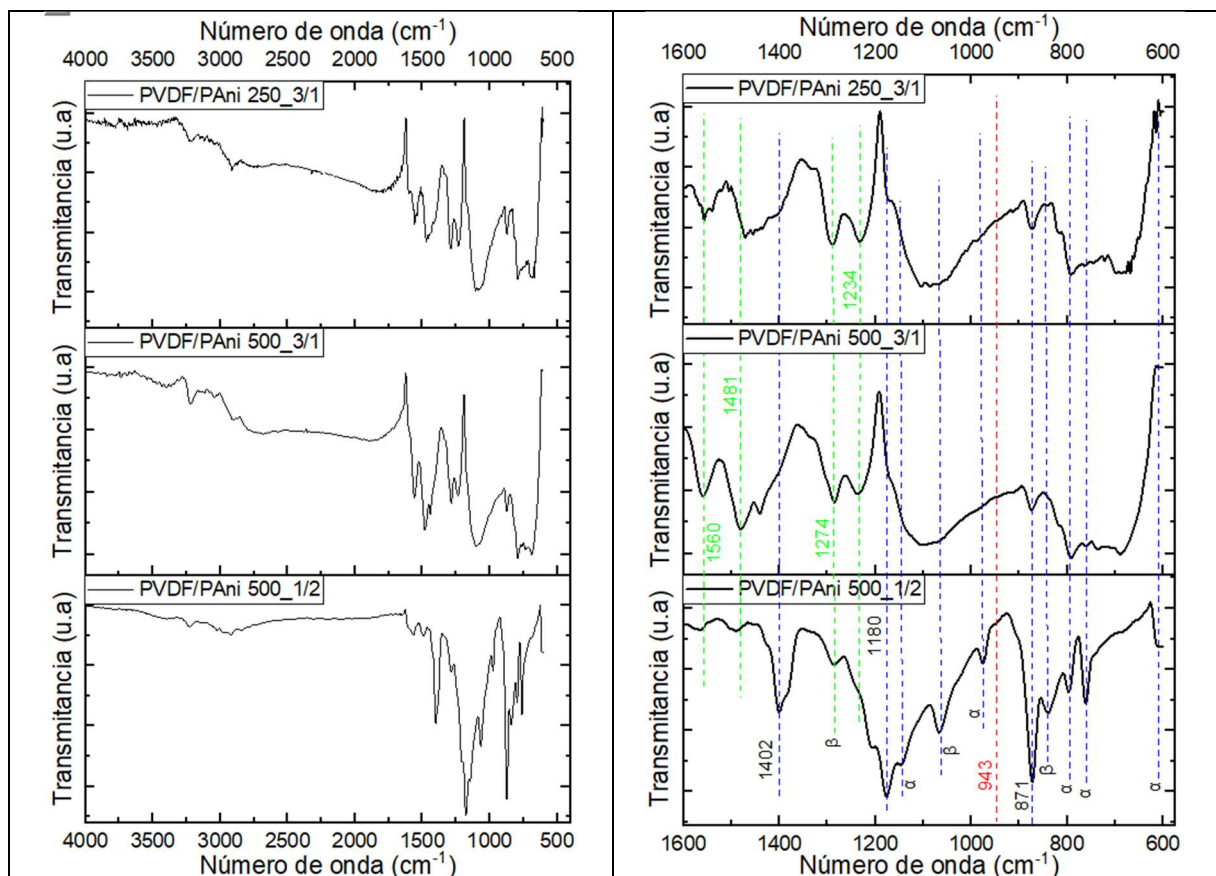
Como destacado no item 2.7.1 deste trabalho, a sensibilidade da PAni à amônia é esperada, devido à desprotonação da PAni dopada. Com isso, as amostras sofrem um aumento da resistência elétrica e a diminuição da corrente elétrica, o que pôde ser comprovado a partir da amostra de PVDF 500 sem revestimento que foi

testada na presença de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A sua sensibilidade ( $R/R_0$ ) permaneceu constante e inalterada, evidenciando que as mudanças na sensibilidade estavam relacionadas à presença da PANi (conforme Apêndice G).

#### 4.4.4 Etapa 4: Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras revestidas PVDF/PAni 500\_1/2, PVDF/PAni 500\_3/1 e PVDF/PAni 250\_3/1, são mostrados na Figura 72.

Figura 72 – FTIR das amostras revestidas com PANi



Fonte: Autor.

Na curva de espectros da amostra PVDF/PAni 500\_1/2, são identificados os espectros característicos das fases amorfa, bem como aqueles das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  presentes no PVDF puro. Portanto, essa amostra apresenta espectros similares aos obtidos com as partículas de pó de PVDF e amostras fabricadas por FLP-L sem revestimento (item 4.2.5). Essas semelhanças podem ser atribuídas às quantidades menores de razão molar e à concentração de anilina na polimerização oxidativa *in situ*, em comparação as amostras não revestidas.



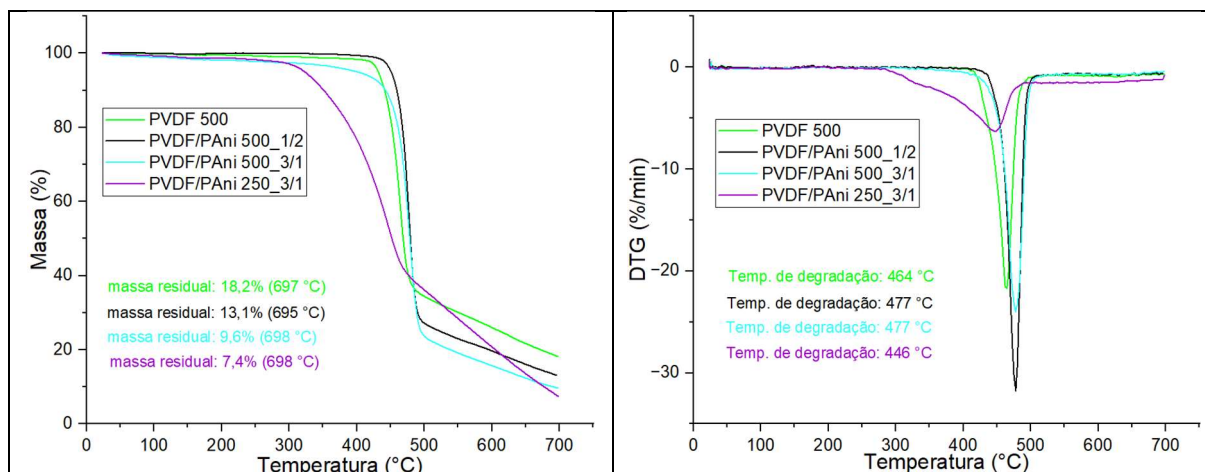
As amostras PVDF/PAni 500\_3/1 e PVDF 250\_3/1 exibem curvas de espectros semelhantes, indicando espectros de absorção comparáveis. Essas curvas contrastam com a amostra PVDF/PAni 500\_1/2, na qual algumas bandas características dos grupos de PVDF praticamente desaparecem. Isso sugere que as superfícies das amostras com configurações 500\_3/1 e 250\_3/1 foram totalmente revestidas por uma camada externa de PAni, devido à maior concentração de anilina e aos reagentes utilizados na polimerização *in situ*. Sendo assim, os espectros de absorção das amostras PVDF/PAni 500\_3/1 e PVDF 250\_3/1 representam uma sobreposição dos espectros do PVDF e PAni.

Algumas das bandas de absorção das amostras PVDF/PAni 500\_3/1 e PVDF 250\_3/1, marcadas com cor verde nas curvas, foram observadas na literatura representando os espectros da PAni pura. No trabalho de Merlini *et al.* (2015), houve espectros nas bandas de absorção em 1540 e 1400 $\text{cm}^{-1}$ , associados às deformações de estiramento dos anéis de quinona e benzeno. O espectro de banda em 1274  $\text{cm}^{-1}$  é relacionado à vibração de estiramento C-N<sup>+</sup> (TRCHOVÁ *et al.*, 2004). Os espectros de banda em 1481  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento C=C dos anéis benzenoides e da banda 1234  $\text{cm}^{-1}$ , ao estiramento C-N dos anéis benzenoides e quinonóides (DESHMUKH *et al.*, 2020b). Por fim, de acordo com Saravanan *et al.* (2006), o espectro de banda 1560  $\text{cm}^{-1}$  indica que o anel aromático está retido no polímero.

#### 4.4.5 Etapa 2: Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 73, são apresentadas as curvas de variação de massa, em função da temperatura, e a 1ª Derivada (DTG) das amostras PVDF/PAni, juntamente com amostra sem revestimento.

Figura 73 – TGA das amostras PVDF/PAni



Fonte: Autor.

Com base nas curvas, é possível identificar que as amostras PVDF/PAni 500\_1/2 e PVDF/PAni 500\_3/1 apresentam um perfil de degradação semelhante ao do PVDF 500. Porém, destaca-se que a degradação ocorre a uma temperatura ligeiramente superior, com uma diferença de aproximadamente 13°C. De acordo com Merlini *et al.* (2014), essa diferença pode estar associada à decomposição térmica conjunta da amostra PVDF/PAni em temperaturas superiores ao PVDF puro, devido à interação específica do local entre os grupos de PAni e PVDF.

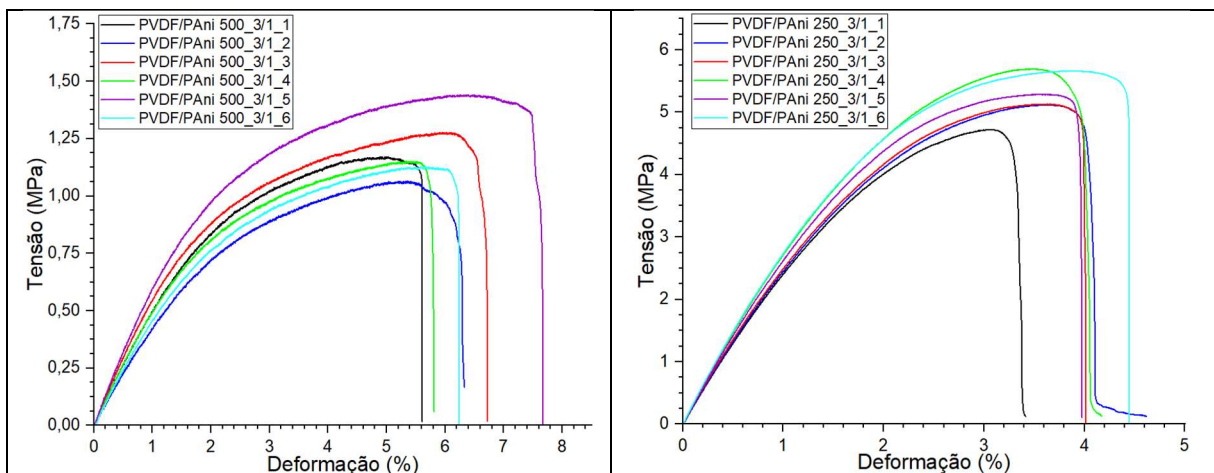
Na curva termogravimétrica da amostra PVDF/PAni 500\_3/1, apesar de apresentar um perfil semelhante ao da amostra PVDF 500\_1/2, observa-se algumas perdas de massa antes do ponto de degradação, à temperatura de 477°C. Essas perdas podem estar associadas à estrutura da PAni, especificamente, à presença de umidade e à degradação da PAni, que ocorrem entre as temperaturas de 284°C e 352°C (MERLINI *et al.*, 2015).

A curva termogravimétrica da amostra PVDF/PAni 250\_3/1 exibe um perfil de degradação totalmente diferente em relação às outras amostras, pois apresenta três estágios de perda de massa. O primeiro estágio, que ocorre desde a temperatura ambiente até, aproximadamente, 100°C, relacionado à presença de umidade. O segundo estágio, abrangendo o intervalo de 284 °C e 352 °C, associado à degradação da estrutura de PAni. Finalmente, após atingir os 352°C, observa-se uma perda de massa de cerca de 90%, degradação essa que ocorre à temperatura de 446°C e é relacionada à quebra das ligações primárias na cadeia estrutural do polímero de PVDF. Esse perfil de degradação é semelhante ao obtido por Merlini *et al.* (2015), na curva de degradação da PAni pura. Por essa razão, acredita-se que a análise TGA desta amostra apresente uma maior fração de PAni no revestimento.

#### 4.4.6 Etapa 2: Ensaios mecânicos

Na Figura 74, são ilustradas as curvas representativas de tensão *versus* deformação para as amostras PVDF/PAni 500\_3/1 e PVDF/PAni 250\_3/1 já, na Tabela 22, constam os valores médios e desvios padrões do módulo elástico, da tensão máxima e da deformação máxima, enquanto, na Figura 75, há uma representação desses valores.

Figura 74 – Ensaios de tração das amostras PVDF/PAni 500\_3/1 e PVDF/PAni 250\_3/1



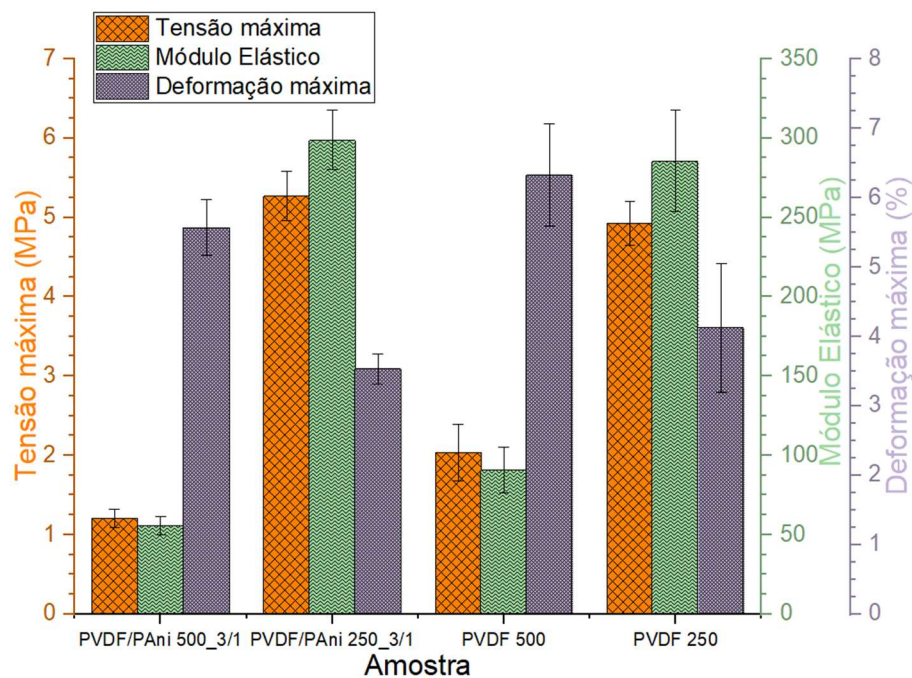
Fonte: Autor.

Tabela 22 – Resultados dos ensaios de tração das amostras PVDF/PAni

Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Módulo Elástico (MPa)	Deformação máxima (%)
PVDF/PAni 500_3/1	1,21 ± 0,11	55,55 ± 5,73	5,57 ± 0,40
PVDF/PAni 250_3/1	5,27 ± 0,31	298,92 ± 18,65	3,53 ± 0,22
PVDF 500	2,03 ± 0,35	90,86 ± 14,27	6,33 ± 0,74
PVDF 250	4,93 ± 0,28	285,73 ± 31,85	4,13 ± 0,93

Fonte: Autor.

Figura 75 – Gráfico de barras dos ensaios de tração das amostras PVDF/PAni



Fonte: Autor.

Ao comparar a amostra PVDF/PAni 250\_3/1 com a PVDF/PAni 500\_3/1, observa-se um aumento na tensão máxima e no módulo elástico, acompanhado de uma redução na deformação máxima. Essa diferença de valores está relacionada a uma coalescência completa das partículas de pó de PVDF para as amostras PVDF/PAni 250\_3/1, devido ao maior fornecimento de densidade de energia, produto da diminuição da velocidade de varredura. Resultados semelhantes foram obtidos nas amostras sem revestimento (item 4.2.9).

Na Tabela 22, ao comparar os valores das amostras sem revestimento (PVDF 500 e PVDF 250) e considerando os desvios padrão, não fica evidente uma diferença significativa. Portanto, conclui-se que a incorporação da PAni na microestrutura das amostras porosas de PVDF/PAni não altera a suas propriedades mecânicas.

#### 4.4.7 Etapa 4: Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na Tabela 23, são apresentados os valores das temperaturas de fusão e cristalização das amostras PVDF/PAni. Foram realizados dois aquecimentos e um resfriamento. Os respectivos gráficos de cada amostra são disponibilizados no Apêndice H.

Tabela 23 – Temperaturas de fusão e cristalização das amostras PVDF/PAni e PVDF

Amostra	I Aquecimento	II Aquecimento	Resfriamento
	Temp. de fusão	Temp. de fusão	Temp. de Cristalização
PVDF 500	161 °C	161 °C	122 °C
PVDF/PAni 500_1/2	161 °C	161 °C	124 °C
PVDF/PAni 500_3/1	161 °C	161 °C	126 °C
PVDF/PAni 250_3/1	161 °C	161 °C	126 °C

Fonte: Autor.

No que diz respeito às amostras PVDF/PAni, é possível observar que os valores das temperaturas de fusão e cristalização se mantêm próximos, sem um deslocamento significativo em relação ao efeito da incorporação de PAni na sua estrutura.

Ao comparar a amostra sem revestimento PVDF 500 com as amostras revestidas PVDF/PAni 500\_3/1 e PVDF/PAni 250\_3/1, nota-se uma diferença de, aproximadamente, 4°C na temperatura de cristalização. Segundo Merlini *et al.* (2014), essa diferença pode estar relacionada à incorporação de PAni na estrutura do PVDF, alterando o processo de cristalização das cadeias poliméricas do PVDF. De acordo com Azeredo (AZEREDO, 2010), a PAni pode atuar como um agente de nucleação, elevando a temperatura inicial de cristalização.

A partir das curvas de DSC disponibilizadas no Apêndice H, foram obtidas as entalpias de fusão correspondentes aos dois aquecimentos. O grau de cristalinidade foi calculado conforme Equação 12, mostrada no item 4.1.6, e seus valores apresentados na Tabela 24. No Apêndice I, é disponibilizado as massas das amostras com revestimento e sem revestimento utilizadas para o grau de cristalinidade das amostras PVDF/PAni.

É importante destacar que os valores de temperatura de fusão do I aquecimento estão relacionados ao histórico térmico do material, portanto, para calcular o grau de cristalinidade, considerou-se o I aquecimento. Os graus de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras de PVDF/PAni foram de 18%, 20%, e 20%.

Tabela 24 – Grau de cristalinidade amostras PVDF/PANI e PVDF

Amostra	I Aquecimento		II Aquecimento		Resfriamento
	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)	$\Delta H_c$ (J/g)
PVDF 500	26,3	25	24,8	24	32,9
PVDF/PAni 500 1/2	19	18	20,5	20	29,9
PVDF/PAni 500 3/1	18,8	20	19,1	21	28,1
PVDF/PAni 250 3/1	18,7	20	20,4	22	28,3

Fonte: Autor.

Com base nesses resultados é possível, conclui-se que a incorporação da PANi na matriz polimérica de PVDF diminui os graus de cristalinidade, se comparados ao PVDF sem revestimento. E, de acordo com Merlini *et al.* (2014) e Zhong *et al.* (2012), a adição das partículas de PANi dificulta a movimentação das cadeias de PVDF na cristalização.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi investigada a fabricação de geometrias porosas por fusão em leito de pó à laser, do poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), e seu posterior revestimento com polianilina (PAni), para uso em sensores de gás de amônia.

Em relação às partículas de pó de PVDF, foi evidenciado grande potencial para processamento por FLP-L por causa de suas características, como seu formato quase esférico com um valor de circularidade próximo de 1, a boa escoabilidade das partículas no leito de pó, uma distribuição de tamanho de partículas unimodal, simétrica e com distribuição estreita, tamanho médio das partículas em torno dos 80,3  $\mu\text{m}$  e sua estabilidade térmica. Ressaltando aqui a importância do controle da temperatura no leito de pó durante o processamento.

No que concerne aos parâmetros de processamento do PVDF por FLP-L, apesar de utilizar um equipamento sem controle de atmosfera, foi possível fabricar peças porosas de boa rigidez com diferentes potências do laser e diversas faixas de velocidade de varredura. Por exemplo, 7 W com velocidades variando de 250 a 2000 mm/s, 13 W com velocidades entre 750 e 3000 mm/s, 23 W com velocidades de 1000 a 3000 mm/s, 34 W com velocidades de 2000 a 3000 mm/s e 44 W com velocidades de 2500 a 3000 mm/s. No entanto, observou-se que velocidades menores às empregadas em cada potência resultaram em degradação das partículas do pó, assim como o uso de potências maiores acarretou diminuição da qualidade dos detalhes geométricos e do acabamento da superfície das peças fabricadas, apesar de ser considerada vantajosa a redução do tempo de fabricação. A microestrutura porosa das amostras foi caracterizada pela coalescência parcial das partículas de pó de PVDF. Esses resultados sublinham a importância desses parâmetros na obtenção de peças porosas com características desejadas.

As amostras porosas de PVDF fabricadas por FLP-L podem ser eficazmente revestidas com PAni, a partir da polimerização oxidativa *in situ* do monômero na presença da amostra porosa de PVDF, o que resulta em amostras condutoras de eletricidade. A partir das análises feitas, constatou-se que, para atingir maiores valores de condutividade elétrica, é necessário utilizar uma concentração de anilina de 0,3 mol/L, uma razão molar 3/1 (oxidante/monômero) e um tempo de reação de 24h. Foram atingidos valores de condutividade elétrica em torno dos  $10^{-2}$  S/cm, significando um aumento na condutividade de 14 ordens de grandeza em relação ao PVDF puro. Além disso, evidenciou-se que, conforme aumenta a concentração de anilina e o

tempo de reação, as amostras transitam de cor, partindo do branco (sua cor natural) para tons de verde claro e escuro.

Quanto às configurações geométricas das amostras PVDF/PAni, todas se mostraram sensíveis ao gás de amônia, o que foi evidenciado pelo aumento imediato da resistência elétrica ao entrarem em contato com o  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Ademais, destacou-se a amostra PVDF/PAni com uma espessura de 0,5 mm e porosidade de 53%, cujo desempenho foi superior, em comparação com as demais. Essa configuração apresentou um aumento na sensibilidade de quatro ordens de grandeza, além da recuperação de duas ordens de grandeza na ausência de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Portanto, espessuras menores e valores de porosidade maiores contribuem para uma eficaz incorporação de PAni nas amostras de PVDF, pois formam uma área específica maior para a detecção do gás.

Finalmente, é relevante destacar que o PVDF, apesar de ser um material pouco explorado no processamento por FLP-L, demonstrou capacidade na fabricação de geometrias porosas por meio da manufatura aditiva. Essas geometrias podem ser revestidas com PAni para detecção de amônia, consolidando-se como uma alternativa promissora para aplicações no segmento de sensores de gás.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir das discussões e conclusões apresentadas, e, com base na experiência e conhecimento adquiridos ao longo do trabalho, com o objetivo de aprofundar o conhecimento em relação ao processamento do PVDF no equipamento disponível no NIMMA, sugere-se:

- Avaliar amostras de PVDF/PAni em vários ciclos, com diferentes concentrações de amônia;
- Avaliar amostras de PVDF/PAni pela mudança de cor na presença de amônia.
- Investigar a utilização de diferentes tipos de dopantes, como ácidos protônicos, surfactantes e partículas metálicas, que poderiam melhorar a seletividade e condutividade elétrica dos sensores de gás;
- Avaliar as propriedades reológicas do material particulado;



- Investigar e avaliar o processamento do PVDF em um equipamento de atmosfera inerte, a fim de obter uma comparação com os resultados obtidos neste trabalho e;
- Avaliar amostras de PVDF/PAni na presença de outros tipos de gases.

## REFERÊNCIAS

- ALMADA, G. F. **Estudo da proteção à corrosão pelo uso de polímeros condutores**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- AMADO BECKER, A. F. **Characterization and prediction of SLS processability of polymer powders with respect to powder flow and part warpage**. 2016. Thesis (Doctor of Sciences ETH ZURICH) – ETH Zurich, Zurich, 2016.
- ARIAS-FERREIRO, G. et al. Photocured conductive PANI/acrylate composites for digital light processing. Influence of HDODA crosslinker in rheological and physicochemical properties. **European Polymer Journal**, v. 136, n. May, p. 109887, 2020.
- ARIAS-FERREIRO, G. et al. Printability Study of a Conductive Polyaniline/Acrylic Formulation for 3D Printing. **Polymers**, v. 13, n. 13, p. 2068, 23 jun. 2021.
- ARMELIN, E.; ALEMÁN, C.; IRIBARREN, J. I. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, n. 1, p. 88–93, abr. 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/ASTM 52900:Manufatura Aditiva:Princípios Gerais:Terminologia**. 1. ed. Rio de Janeiro: 25p, 2018.
- ASTM D2240:2021. **ASTM D2240 Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness**. [s.l.] ASTM, 2021.
- ASTM D638-14:2021. **ASTM D638 standard test method for tensile properties of plastics**. [s.l.] ASTM, 2021.
- ASTM D7481:2018. **ASTM D7481: 2018: standard test methods for determining loose and tapped bulk densities of powders using a graduated cylinde**. [s.l.] ASTM International, 2018.
- ATANASSOV, A. et al. Properties of clay nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride- co - hexafluoropropylene). **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 27, n. 1, p. 126–141, 29 jan. 2014.
- AZEREDO, A. N. A. P. D. E. **Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e propriedades de polipropileno**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- BARANWAL, J. et al. Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review.

**Chemosensors**, v. 10, n. 9, p. 363, 9 set. 2022.

BASSOLI, E.; GATTO, A.; IULIANO, L. Joining mechanisms and mechanical properties of PA composites obtained by selective laser sintering. **Rapid Prototyping Journal**, v. 18, n. 2, p. 100–108, 2012.

BERNARDI, F. Uso de Quitina e Quitosona como Adsorventes de Amônia de Efluentes Aquícolas: Revisão de Literatura. **Arquivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da UNIPAR**, v. 25, p. 14, 2019.

BERRETTA, S.; EVANS, K. E.; GHITA, O. R. Predicting processing parameters in high temperature laser sintering (HT-LS) from powder properties. **Materials & Design**, v. 105, p. 301–314, set. 2016.

BERRETTA, S.; GHITA, O.; EVANS, K. E. Morphology of polymeric powders in Laser Sintering (LS): From Polyamide to new PEEK powders. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 218–229, 2014.

BHUNIA, R. et al. Free-standing flexible nanocrystalline- ZnO-impregnated polyvinylidene fluoride composite thin films. **Journal of composite materials**, v. 49, n. 25, p. 309–3101, 2014.

BIZET, S.; LE BOTERFF, J. **Fluoropolymer Powder Adapted for Rapid Prototyping by Laser Sintering**, France, 2019.

BOCCACCIO, T. et al. Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 210, n. 2, p. 315–329, dez. 2002.

BORMASHENKO, Y. et al. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. v. 23, p. 791–796, 2004.

BOURELL, D. et al. Materials for additive manufacturing. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 66, n. 2, p. 659–681, 2017.

BRESCIA, E. A.; VASCONCELOS, W. L. Revisão teórica da interconectividade de materiais porosos hierárquicos - caracterização por adsorção física. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 8, n. 1, p. 1–15, 12 jan. 2022.

BRITISH STANDARD INSTITUTION. **Advanced technical ceramics — Monolithic ceramics — General and textural properties**. Londres: [s.n.]. v. BS EN 623-

CAI, X. et al. A critical analysis of the a, b and g phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. **RSC Advances**, v. 7, n. 15382, p. 15382–15389, 2017.

CAMPOS, J. V. et al. Análise comparativa entre diferentes ensaios porosimétricos em alumina macroporosa. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. suppl 1, 8 jan. 2018.

CAPITÃO, R. C. **Estudo morfológico do PVDF e de blendas PVDF/P(VDF-TrFE)**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Interunidades

em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

CEROBLO NADEO, E. **Estudo da propriedade piezoelétrica em membranas eletrofiadas de PVDF**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

CHANG, C. et al. Direct-Write Piezoelectric Polymeric Nanogenerator with High Energy Conversion Efficiency. **Nano Letters**, v. 10, n. 2, p. 726–731, 2010.

CHEN, W. et al. Flexible room temperature ammonia gas sensor based on in situ polymerized PANI/PVDF porous composite film. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 14, p. 11870–11877, 12 jul. 2020.

CHYR, G.; DESIMONE, J. M. Review of high-performance sustainable polymers in additive manufacturing. **Green Chemistry**, p. 453–466, 2022.

ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, n. 3, p. 1–47, ago. 2013.

COJOCARU, C. et al. Application of Surface-Modified Nanoclay in a Hybrid Adsorption-Ultrafiltration Process for Enhanced Nitrite Ions Removal: Chemometric Approach vs. Machine Learning. **Nanomaterials**, v. 13, n. 697, p. 23, 10 fev. 2023.

COMOTTI, M.; FRIGO, S. Hydrogen generation system for ammonia–hydrogen fuelled internal combustion engines. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 33, p. 10673–10686, set. 2015.

COOPER, K. **Rapid Prototyping Technology**. 1st. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.

COSTA SILVA, A. L. **Síntese E Caracterização De Nanocompósitos Constituídos Por Polianilina , Quitosana E Dióxido De Estanho**. 2017. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de PósGraduação em Física, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.

CRIADO-GONZALEZ, M. et al. Additive Manufacturing of Conducting Polymers: Recent Advances, Challenges, and Opportunities. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 3, n. 6, p. 2865–2883, 11 jun. 2021.

CUI, Z. et al. Crystalline polymorphism in poly ( vinylidene fluoride ) membranes. **Progress in Polymer Science**, v. 51, p. 94–126, 2015.

DALLAEV, R. et al. Brief Review of PVDF Properties and Applications Potential. **Polymers MDPI**, v. 141, p. 1–29, 2022.

DE PASTRE, M. A.; QUINSAT, Y.; LARTIGUE, C. Effects of additive manufacturing

processes on part defects and properties: a classification review. **International Journal on Interactive Design and Manufacturing**, 2022.

DECKARD, C. R. **Method and apparatus for producing parts by selective sintering** Google Patents, , 1989.

DESHMUKH, K. et al. Introduction to 3D and 4D printing technology: State of the art and recent trends. In: KUMAR SADASIVUNI, K.; DESHMUKH, K.; ALALI ALMAADEED, M. (Eds.). . **3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials: Processes, Applications, and Challenges**. Amsterdam: Elsevier Inc., 2020a. p. 1–24.

DESHMUKH, S. P. et al. Interfacially Interactive Ternary Silver-Supported Polyaniline/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites for Catalytic and Antibacterial Activity. **ACS Omega**, v. 5, n. 1, p. 219–227, 14 jan. 2020b.

DEVIKALA, S.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M. Sensing of Acetone Vapours using PMMA/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite. **Materials Today: Proceedings**, v. 14, p. 271–278, 2019.

DILLON, D. R. et al. On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride–nanoclay nanocomposites. **Polymer**, v. 47, n. 5, p. 1678–1688, fev. 2006.

DIZON, J. R. C. et al. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. **Additive Manufacturing**, v. 20, p. 44–67, 2018.

DRUMMER, D.; RIETZEL, D.; KÜHNLEIN, F. Development of a characterization approach for the sintering behavior of new thermoplastics for selective laser sintering. **Physics Procedia**, v. 5, p. 533–542, 2010.

EL MAGRI, A. et al. Effects of Laser Power and Hatch Orientation on Final Properties of PA12 Parts Produced by Selective Laser Sintering. **Polymers**, v. 14, n. 17, p. 3674, 4 set. 2022.

ELBAZ, A. M. et al. Review on the recent advances on ammonia combustion from the fundamentals to the applications. **Fuel Communications**, v. 10, n. January, p. 100053, mar. 2022.

FAEZ, R. et al. **Química nova na escola**. 11. ed. 2000.

FENDRICH, M. A. **Influência da densidade de energia sobre as propriedades mecânicas de peças fabricadas em diferentes PA12 por sinterização seletiva a laser**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

GAN, X. et al. Powder quality and electrical conductivity of selective laser sintered

polymer composite components. In: FRIEDRICH, K.; WALTER, R. (Eds.). . **Structure and Properties of Additive Manufactured Polymer Components**. Duxford: Elsevier W.P., 2020. p. 149–185.

GARCIA LEÃO, S. **Desenvolvimento e Caracterização Morfológica e Cristalina de Nanomembranas Piezoelétricas de Poli(Fluoreto de Vinilideno) HFP e TRFE Dopadas com Nanotubo de Carbono**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

GARDAN, J. Additive manufacturing technologies for polymer composites: State of the art and future trends. In: FRIEDRICH, K.; WALTER, R. (Eds.). . **Structure and Properties of Additive Manufactured Polymer Components**. Duxford: Elsevier W.P., 2020. p. 3–15.

GIBSON, I. et al. **Additive Manufacturing Technologies**. 3. ed. Cham: Springer International Publishing, 2021.

GIDDEY, S.; BADWAL, S. P. S.; KULKARNI, A. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 34, p. 14576–14594, nov. 2013.

GONÇALVES DE LEÃO, A. **Compósitos à base de PVDF Pós-Industrial e cargas Condutoras**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

GONZÁLEZ HENRÍQUEZ, C. M.; SARABIA VALLEJOS, M. A.; RODRIGUEZ HERNANDEZ, J. Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: Materials, methodologies, and biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 94, p. 57–116, 2019.

GOODRIDGE, R.; ZIEGELMEIER, S. Powder bed fusion of polymers. In: MILAN BRANDT (Ed.). . **Laser additive manufacturing: Materials, Design, Technologies and Applications**. Duxford: Woodhead Publishing, 2017. p. 181–204.

GUARICELA, J. L. B. **Fabricação de compósitos de poli (fluoreto de vinilideno)/negro de fumo condutor (PVDF/NFC) por sinterização seletiva a laser**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

GUEDERT BATISTA, A. **Fabricação de compósitos poliméricos de poliamida 12 com nanoplaquetas de grafeno por fusão em leito de pó à laser para aplicação**

- em blindagem eletromagnética.** 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022.
- GURLO, A.; BÂRSAN, N.; WEIMAR, U. Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides. In: FIERRO, J. L. G. (Ed.). . **Metal Oxides: Chemistry and Applications.** 1. ed. California: CRC Press, 2005. p. 56.
- HE, T. et al. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane fabrication with an ionic liquid via non-solvent thermally induced phase separation (N-TIPs). **Applied Water Science**, v. 12, n. 3, p. 42, 11 mar. 2022.
- HEJMADY, P. et al. A processing route to spherical polymer particles via controlled droplet retraction. **Powder Technology**, v. 388, n. 2021, p. 401–411, ago. 2021.
- HUANG, W. et al. Microstructure, mechanical, and biological properties of porous poly (vinylidene fluoride) scaffolds fabricated by selective laser sintering. **International Journal of Polymer Science**, v. 2015, p. 9, 2015.
- HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247–1250, 1991.
- ISO/ASTM 52900:2015. **ISO/ASTM 52900:2015: standar terminology for additive manufacturing – general principles – terminology.** Genève: ISO;West Conshohocken:ASTM International, 2015.
- KALSOOM, U.; NESTERENKO, P. N.; PAULL, B. Current and future impact of 3D printing on the separation sciences. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, p. 492–502, ago. 2018.
- KHOSRAVANI, M. R. et al. Fracture behavior of additively manufactured components: A review. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 109, n. July, p. 102763, out. 2020.
- KIM, M. et al. Breathable and Flexible Piezoelectric ZnO@PVDF Fibrous Nanogenerator for Wearable Applications. **Polymers**, v. 10, n. 745, p. 1–15, 2018.
- KIM, Y. et al. Characteristics of electrospun PVDF / SiO<sub>2</sub> composite nanofiber membranes as polymer electrolyte. **Materials Chemistry and Physics**, v. 127, n. 1–2, p. 137–142, 2011.
- KOBAYASHI, H. et al. Science and technology of ammonia combustion. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 37, n. 1, p. 109–133, 2019.
- KOCHERVINSKII, V. V. The structure and properties of block poly ( vinylidene fluoride ) and systems based on it T. **Russian Chemical Reviews**, v. 65, n. 10, p. 865–913, 1996.

- KONDAWAR, S. et al. Facile Process for Ammonia Sensing Using Electrospun Polyvinylidene Fluoride/Polyaniline (PVDF/PANI) Nanofibers Chemiresister. In: **Springer Proceedings in Physics**. [s.l: s.n.]. v. 224p. 3–15, 2019
- KWAK, D.; LEI, Y.; MARIC, R. Ammonia gas sensors: A comprehensive review. **Talanta**, v. 204, p. 713–730, 2019.
- LEE, H. et al. Lasers in additive manufacturing: A review. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**, v. 4, n. 3, p. 307–322, 12 jul. 2017.
- LEE, J.-Y.; AN, J.; CHUA, C. K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. **Applied Materials Today**, v. 7, p. 120–133, jun. 2017.
- LEITE, J. L. **Sinterização Seletiva a laser de blendas de PA12/PEAD, PA6/PA12 e PMMA/PS com gradientes funcionais aplicáveis em componentes anti-fricção**. 2007. Tese (Doctorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- LIPSA, L. et al. Influence of Hot-Press Temperature on  $\beta$ -Phase Formation and Electrical Properties of Solvent-Casted PVDF-HFP Co-Polymer Films Prepared from Two Different Solvents: A Comparison Study. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 224, n. 21, p. 1–14, 19 nov. 2023.
- LIU, C. et al. Research progress of PVDF based piezoelectric polymer composites in water pollution remediation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 55, n. June, p. 18, 2023.
- LUPONE, F. et al. Innovative approach to the development of conductive hybrid composites for Selective Laser Sintering. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 147, n. March, p. 106429, ago. 2021.
- LV, D. et al. PSS-PANI/PVDF composite based flexible NH<sub>3</sub> sensors with sub-ppm detection at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 328, n. May 2020, p. 129085, fev. 2021.
- MACDIARMID, A. G. The polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Conjugated polymers and related materials, the interconnection of chemical and electronic structure**, v. 298, p. 42, 1992.
- MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. The concept of secondary doping as applied to polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 65, n. 2–3, p. 103–116, 1994.
- MAIOLO, L. et al. Flexible sensing systems based on polysilicon thin film transistors technology. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 179, p. 114–124, mar. 2013.



- MANI, G. K.; RAYAPPAN, J. B. B. A highly selective room temperature ammonia sensor using spray deposited zinc oxide thin film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 183, p. 459–466, jul. 2013.
- MANI, G. K.; RAYAPPAN, J. B. B. A highly selective and wide range ammonia sensor—Nanostructured ZnO:Co thin film. **Materials Science and Engineering: B**, v. 191, n. C, p. 41–50, jan. 2015.
- MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. 7. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2014.
- MANZO JAIME, D. **Desenvolvimento de membranas poliméricas eletrofiadas de poli (metilmetacrilato) e polianilina para seu uso em sensores de gás de amônia e isopropanol**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.
- MARTINS, M. **Sensores de deformação flexíveis à base de polímeros condutores para a indústria têxtil: Uma revisão**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Departamento de Ciência dos Materiais da FCT NOVA, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2021.
- MARTINS, P.; LOPES, A. C.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 4, p. 683–706, 2014.
- MATOS CIRILO, L. C. **Caracterização do Resíduo Pós Industrial de PVDF Visando Potencial Utilização via Reciclagem Primária**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
- MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388–399, 1996.
- MCGEARY, R. K. Mechanical Packing of Spherical Particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 10, p. 513–522, out. 1961.
- MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.
- MENZEL, V. C. et al. Additive manufacturing of polyaniline electrodes for electrochemical applications. **Additive Manufacturing**, v. 54, n. February, p. 102710, jun. 2022.
- MENZEL, V. C.; TUDELA, I. Additive manufacturing of polyaniline-based materials: an opportunity for new designs and applications in energy and biotechnology. **Current**

**Opinion in Chemical Engineering**, v. 35, p. 100742, mar. 2022.

MERLINI, C. **Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli (fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão**. 2014. Tese (Doctorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

MERLINI, C. et al. Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats. **RSC Advances**, v. 4, n. 30, p. 15749–15758, 2014.

MERLINI, C. et al. Electrically Conductive Polyaniline-Coated Electrospun Poly(Vinylidene Fluoride) Mats. **Frontiers in Materials**, v. 2, n. February, p. 1–6, 23 fev. 2015.

MOHAMMADPOURFAZELI, S. et al. Future prospects and recent developments of polyvinylidene fluoride (PVDF) piezoelectric polymer; fabrication methods, structure, and electro-mechanical properties. **RSC Advances**, v. 13, p. 370–387, 2023.

MÜLLER, D. et al. Electrically conducting nanocomposites: Preparation and properties of polyaniline (PAni)-coated bacterial cellulose nanofibers (BC). **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1645–1654, 2012.

NARKIS, M.; ROSENZWEIG, N. **Polymer powder technology**. 1. ed. New York: Jhn Wiley & Sons, 1995.

NASCIMENTO, A. F. **Obtenção e Caracterização de Mantas Formadas por Poli ( fluoreto de vinilideno ) Obtidas por Eletrofição sob Tratamento com Plasma e Dispersão de Nanotubos de Carbono**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

NELSON, J. C. **Selective laser sintering: a definition of the process and an empirical sintering model**. [s.l.] University of Texas at Austin, 1993.

NICOLAS-DEBARNOT, D.; PONCIN-EPAILLARD, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 475, n. 1–2, p. 1–15, jan. 2003.

NYLANDER, C. Chemical and biological sensors. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 18, n. 9, p. 736–750, set. 1985.

OLAKANMI, E. O. Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al-Mg, and Al-Si powders: Effect of processing conditions and powder properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, n. 8, p. 1387–1405, 2013.

PANG, H. et al. Conductive polymer composites with segregated structures. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 11, p. 1908–1933, 2014.

- PERSANO, L. et al. High performance piezoelectric devices based on aligned arrays of nanofibers of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). **Nature Communications**, v. 4, n. 1, p. 10, 27 mar. 2013.
- PILIPOVIĆ, A.; BRAJLIH, T.; DRSTVENŠEK, I. Influence of processing parameters on tensile properties of SLS polymer product. **Polymers**, v. 10, n. 1208, p. 1–18, 2018.
- PINKERTON, A. J. [INVITED] Lasers in additive manufacturing. **Optics and Laser Technology**, v. 78, p. 25–32, 2016.
- PRAVEENA, B. A. et al. A comprehensive review of emerging additive manufacturing (3D printing technology): Methods, materials, applications, challenges, trends and future potential. **Materials Today: Proceedings**, v. 52, n. xxxx, p. 1309–1313, 2022.
- QIN, J. et al. Research and application of machine learning for additive manufacturing. **Additive Manufacturing**, v. 52, n. October 2021, 2022.
- RAHMAN, M. A. et al. Graphene-Coated PVDF/PAni Fiber Mats and Their Applications in Sensing and Nanogeneration. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 14, n. 33, p. 38162–38171, 2022.
- RASIYA, G.; SHUKLA, A.; SARAN, K. Additive Manufacturing-A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 6896–6901, 2021.
- RUPESH KUMAR, J. et al. A critical review of an additive manufacturing role in Covid-19 epidemic. **Materials Today: Proceedings**, v. 68, p. 1521–1527, 2022.
- RYAN, K. R. et al. Additive manufacturing (3D printing) of electrically conductive polymers and polymer nanocomposites and their applications. **eScience**, v. 2, n. 4, p. 365–381, jul. 2022.
- SANTOS, M. S. **Avaliação Do PvdF Como Material Para Aplicação Na Indústria Do Petróleo**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Matérias) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- SARAVANAN, S. et al. Investigations on the electrical and structural properties of polyaniline doped with camphor sulphonic acid. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 7, p. 1496–1501, 2006.
- SARTONI, T. A. I. D. C. **Biocerâmicas porosas de alumina e de alumina-zircônia recobertas com fosfato de cálcio para implantes ósseos**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.
- SCHMID, M. et al. Flowability of powders for Selective Laser Sintering (SLS) investigated by Round Robin Test. In: PAULO JORGE BÁRTOLO ET AL. (Ed.). **High**

- Value Manufacturing: Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping.** Leiden: CRC Press/Balkema, 2013. p. 95–99.
- SCHMID, M. **Laser Sintering with Plastics: Technology, Processes, and Materials.** Munich: Hanser, 2018.
- SCHMID, M.; AMADO, A.; WEGENER, K. **Polymer Powders for Selective Laser Sintering (SLS).** 2014
- SCHMID, M.; AMADO, A.; WEGENER, K. **Polymer powders for selective laser sintering (SLS).** AIP Conference proceedings. **Anais...**2015, Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4918516>
- SCHMID, M.; VETTERLI, M.; WEGENER, K. Polymer powders for laser-sintering: Powder production and performance qualification. **AIP Conference Proceedings**, v. 2065, n. February, p. 4, 2019.
- SERRADO GOMES AGUIAR, J. **Estudo da relação entre a resposta piezoelétrica macro-e microscópica do poli(fluoreto de vinilideno).** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, 2008.
- SHI, Y. et al. Preparation and selective laser sintering of a new nylon elastomer powder. **Rapid Prototyping Journal**, v. 24, n. 6, p. 1026–1033, 15 out. 2018.
- SHUAI, C. et al. Tailoring properties of porous Poly (vinylidene fluoride) scaffold through nano-sized 58s bioactive glass. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 27, n. 1, p. 97–109, 2016.
- SILVA, J. V. L. Processos de AM por fusão de leito de pó não metálico. In: VOLPATO, N. (Ed.). **Manufatura Aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D.** São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2017. p. 213–246.
- SIM, L. N.; MAJID, S. R.; AROF, A. K. FTIR studies of PEMA/PVdF-HFP blend polymer electrolyte system incorporated with LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> salt. **Vibrational Spectroscopy**, v. 58, p. 57–66, jan. 2012.
- SIMÕES, R. D. **Fabricação e Caracterização Estrutural de Filmes de Materiais Poliméricos visando a Aplicação como Biomateriais.** 2009. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Programa de pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2009.
- SOLVAY. **Solef® 11010.** Disponível em: <https://www.solvay.com/en/brands/polymer-processing-aids/technical-data-sheets>. Acesso em: 6 mar. 2019.
- SONAWANE, A. D.; PATHAK, S. S.; PRADHAN, R. Effect of Drying on Physical and

Flow Properties of Banana Powder. **Carpathian Journal of Food Science and Technology**, n. October, 2021.

SONG, E.; CHOI, J.-W. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. **Nanomaterials**, v. 3, n. 3, p. 498–523, 7 ago. 2013.

SONG, S. et al. Boosting piezoelectric performance with a new selective laser sintering 3D printable PVDF / graphene nanocomposite. **Composites Part A**, v. 147, n. 106452, p. 1–9, 2021.

SOUZA, R. L. G. **Desenvolvimento de sensores de gás a partir de óxido semicondutor nanoestruturado**. 2015. Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

STOIA, D.; LINUL, E.; MARSAVINA, L. Influence of Manufacturing Parameters on Mechanical Properties of Porous Materials by Selective Laser Sintering. **Materials**, v. 12, n. 871, p. 1–14, 15 mar. 2019.

SUMAN, P. H. **Caracterização de Nanoestruturas de Óxido de Estanho como Sensores de Gás**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2012.

TALWAR, V.; SINGH, O.; SINGH, R. C. ZnO assisted polyaniline nanofibers and its application as ammonia gas sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 191, p. 276–282, 2014.

TAN, L. J.; ZHU, W.; ZHOU, K. Recent Progress on Polymer Materials for Additive Manufacturing. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 43, 2020.

TANGUY, N. R.; THOMPSON, M.; YAN, N. A review on advances in application of polyaniline for ammonia detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 1044–1064, mar. 2018.

TARASOVA, E. et al. Layering laser-assisted sintering of functional graded porous PZT ceramoplasts. **Phase Transitions**, v. 86, n. 11, p. 1121–1129, 2013.

TAREQ, M. S. et al. Additive manufacturing and the COVID-19 challenges: An in-depth study. **Journal of Manufacturing Systems**, v. 60, n. October 2020, p. 787–798, 2021.

TIAN, X. et al. Process prediction of selective laser sintering based on heat transfer analysis for polyamide composite powders. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 120, p. 379–386, 2018.

TIMMER, B.; OLTHUIS, W.; BERG, A. VAN DEN. Ammonia sensors and their applications—a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 107, n. 2, p. 666–

677, jun. 2005.

TOFAIL, S. A. M. et al. Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. **Materials Today**, v. 21, n. 1, p. 22–37, 2018.

TRCHOVÁ, M. et al. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 1, p. 179–185, out. 2004.

TRINO, L. D. **Funcionalização de superfícies e estudo de adsorção de biomoléculas em óxidos metálicos**. 2018. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2018.

VETTERLI, M. **Powder Optimization for Laser Sintering: An Insight in Powder Intrinsic and Extrinsic Properties**. 2019. Thesis (Doctor of Sciences ETH ZURICH) – ETH Zurich, Zurich, 2019.

VINOGRADOV, A.; HOLLOWAY, F. Electro-mechanical properties of the piezoelectric polymer PVDF. **Ferroelectrics**, v. 226, n. 1, p. 169–181, 1999.

VITORETI, A. B. F. **Desenvolvimento de um Imunossensor Eletroquímico para Identificação de Toxinas de Serpentes**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

VOLPATO, N. Processos de AM por extrusão de material. In: VOLPATO, N. (Ed.). **Manufatura Aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2017. p. 145–179.

VOLPATO, N.; CARVALHO, J. DE. Introdução à manufatura aditiva ou impressão 3D. In: VOLPATO, N. (Ed.). **Manufatura Aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2017. p. 15–30.

VOLPATO, N.; LOPES DA SILVA, J. V. Planejamento de processo para tecnologias de AM. In: VOLPATO, N. (Ed.). **Manufatura Aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2017. p. 97–127.

WANG, X. et al. Tactile-sensing based on flexible PVDF nanofibers via electrospinning: A review. **Sensors (Switzerland)**, v. 18, n. 2, p. 16, 2018.

WIBOWO, A. et al. 3D Printing of Polycaprolactone–Polyaniline Electroactive Scaffolds for Bone Tissue Engineering. **Materials**, v. 13, n. 3, p. 512, 22 jan. 2020.

WOHLERS, T.; DIEGEL, O. **Wohlers Report 2017 Service Provider Survey Results**. 2017.

WOJKIEWICZ, J. L. et al. Nanostructured polyaniline-based composites for ppb range ammonia sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 160, n. 1, p. 1394–1403,

dez. 2011.

WU, T. et al. Trace-level ammonia detection at room temperature based on porous flexible polyaniline/polyvinylidene fluoride sensing film with carbon nanotube additives.

**Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 316, n. January, p. 128198, ago. 2020.

YANG, C. et al. Coupling selective laser sintering and supercritical CO<sub>2</sub> foaming for 3D printed porous polyvinylidene fluoride with improved piezoelectric performance.

**RSC Advances**, v. 11, p. 20662–20669, 2021.

YANG, D. et al. Aging of poly ( vinylidene fluoride ) hollow fibers in light hydrocarbon environments. **Journal of Membrane Science**, v. 409–410, p. 302–317, 2012.

YANG, F. et al. A review of aging, degradation, and reusability of PA12 powders in selective laser sintering additive manufacturing. **Materials Today Communications**, v. 34, n. September 2022, p. 105279, mar. 2023.

YANG, J. et al. Selective laser sintering of HIPS and investment casting technology. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 4, p. 1901–1908, 2009.

YANG, Y. et al. Flexible Hybrid Energy Cell for Simultaneously Harvesting Thermal , Mechanical , and Solar Energies. **ACS Nano**, v. 7, n. 1, p. 785–790, 2013.

YARAGATTI, N.; PATNAIK, A. A review on additive manufacturing of polymers composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 4150–4157, 2021.

YUAN, S. et al. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 91, p. 141–168, 2019.

ZHONG, Z. et al. Electrospun PVdF–PVC nanofibrous polymer electrolytes for polymer lithium-ion batteries. **Materials Science and Engineering: B**, v. 177, n. 1, p. 86–91, jan. 2012.

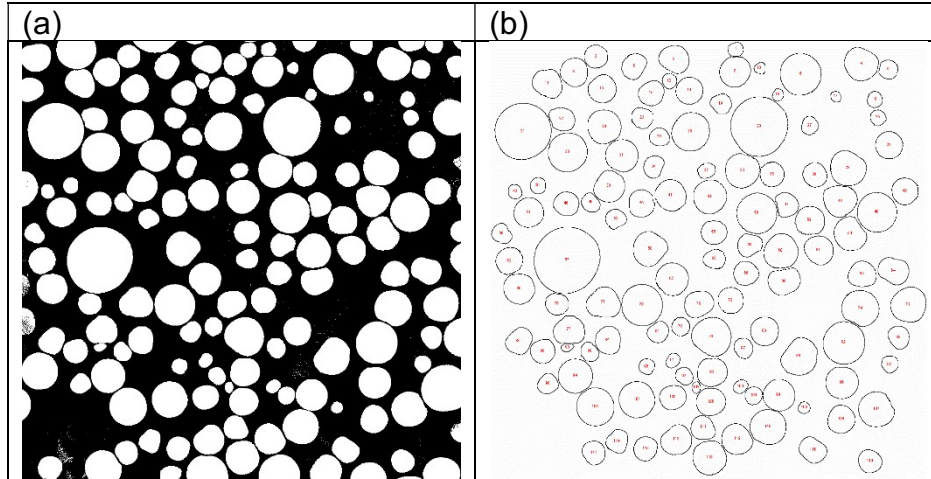
ZHU, W. et al. Study on the selective laser sintering of a low-isotacticity polypropylene powder. **Rapid Prototyping Journal**, v. 22, n. 4, 2016.

ZIMMERMANN, C. A. **Obtenção de revestimento poliuretano de base aquosa com polianilina para proteção anticorrosiva do aço carbono**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

ZUCOLOTTI, V. et al. **Melt processing of composites of PVDF and carbon black modified with conducting polymers**. 2004.

**APÊNDICE A – DADOS OBTIDOS PELO SOFTWARE IMAGEJ, PARA  
CÁLCULO DA  $C_{CIR}$ ,  $A_R$ ,  $R_{EDON}$  E  $S_{SOL}$ , A PARTIR DA MICROGRAFIA 200X**

Figura 76 – Micrografia 200X tratada pelo ImageJ, para a obtenção dos dados  
(a) Obtida no *Threshold*, (b) Obtida no *Outlines*



Fonte: Autor.

Tabela 25 – Dados obtidos pelo software ImageJ, com a ferramenta análise de partículas.

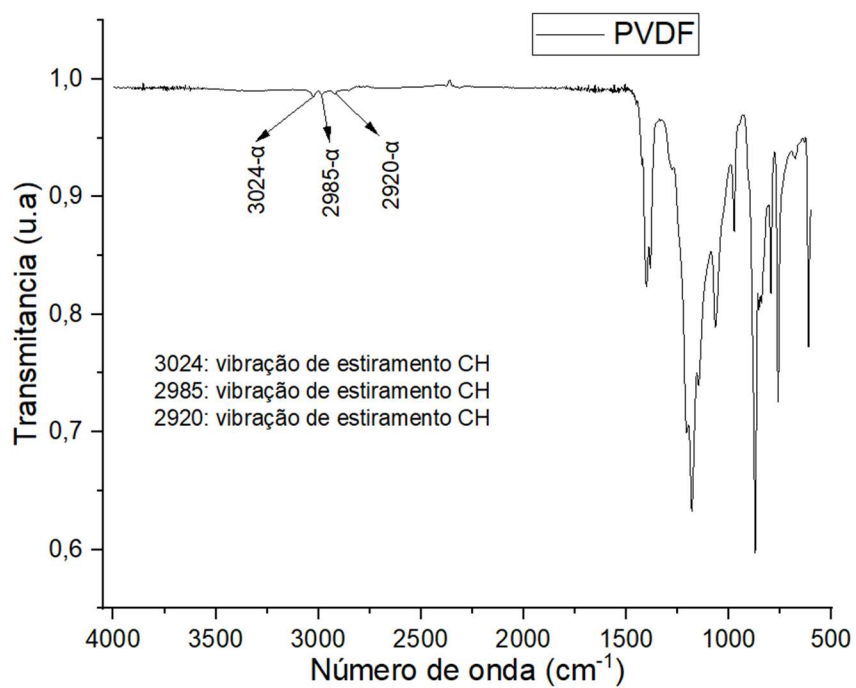
#	Área ( $\mu\text{m}^2$ )	Perímetro ( $\mu\text{m}$ )	Eixo Maior ( $\mu\text{m}$ )	Eixo Menor ( $\mu\text{m}$ )	$C_{CIR}$	$A_R$	$R_{endo}$	$S_{sol}$
1	1679,925	147,723	48,452	44,146	0,967	1,098	0,911	0,954
2	4110,04	231,457	72,683	71,999	0,964	1,01	0,991	0,971
3	6269,944	289,535	96,297	82,901	0,94	1,162	0,861	0,97
4	8424,514	330,058	108,214	99,123	0,972	1,092	0,916	0,976
5	4680,681	251,94	85,004	70,11	0,927	1,212	0,825	0,96
6	13085,64	413,466	130,705	127,472	0,962	1,025	0,975	0,979
7	7212,124	303,672	99,032	92,725	0,983	1,068	0,936	0,977
8	5981,956	277,81	89,464	85,135	0,974	1,051	0,952	0,972
9	2737,656	189,88	59,643	58,443	0,954	1,021	0,98	0,963
10	1009,733	116,259	36,454	35,268	0,939	1,034	0,967	0,94
11	6385,494	295,674	97,633	83,274	0,918	1,172	0,853	0,965
12	1695,925	152,56	48,344	44,665	0,916	1,082	0,924	0,945
13	5880,628	277,175	88,518	84,587	0,962	1,046	0,956	0,969
14	5555,309	265,038	84,671	83,538	0,994	1,014	0,987	0,975
15	4824,674	252,362	82,662	74,315	0,952	1,112	0,899	0,97
16	1041,731	117,674	38,887	34,109	0,945	1,14	0,877	0,938
17	851,518	103,708	35,357	30,664	0,995	1,153	0,867	0,95
18	1836,363	156,418	50,222	46,555	0,943	1,079	0,927	0,95
19	3126,972	200,405	65,939	60,38	0,978	1,092	0,916	0,963
20	25652,19	574,968	184,777	176,761	0,975	1,045	0,957	0,985
21	24128,71	553,279	177,53	173,051	0,991	1,026	0,975	0,986
22	4606,018	249,331	83,841	69,949	0,931	1,199	0,834	0,959
23	3439,847	211,626	69,002	63,473	0,965	1,087	0,92	0,962



24	8705,391	334,569	106,269	104,301	0,977	1,019	0,981	0,977
25	1839,918	151,609	49,022	47,788	1,006	1,026	0,975	0,956
26	11066,18	379,575	122,144	115,354	0,965	1,059	0,944	0,979
27	2305,675	170,464	57,842	50,754	0,997	1,14	0,877	0,961
28	2744,767	185,989	62,885	55,573	0,997	1,132	0,884	0,965
29	5651,304	269,719	85,054	84,599	0,976	1,005	0,995	0,974
30	11638,59	384,049	123,519	119,971	0,992	1,03	0,971	0,982
31	8038,754	320,423	102,285	100,066	0,984	1,022	0,978	0,975
32	9498,245	359,963	114,523	105,599	0,921	1,085	0,922	0,976
33	8936,492	346,68	107,313	106,029	0,934	1,012	0,988	0,974
34	3365,184	213,369	71,874	59,614	0,929	1,206	0,829	0,96
35	4547,353	245,144	76,846	75,343	0,951	1,02	0,98	0,969
36	4463,802	238,239	77,842	73,013	0,988	1,066	0,938	0,968
37	2044,354	164,655	56,543	46,035	0,948	1,228	0,814	0,952
38	7313,453	310,17	100,314	92,826	0,955	1,081	0,925	0,974
39	1934,136	155,357	51,363	47,945	1,007	1,071	0,933	0,967
40	5359,762	273,523	83,499	81,728	0,9	1,022	0,979	0,963
41	7327,674	313,189	99,738	93,544	0,939	1,066	0,938	0,972
42	8529,399	329,688	105,911	102,538	0,986	1,033	0,968	0,979
43	1527,043	139,811	46,483	41,828	0,982	1,111	0,9	0,956
44	8068,975	336,431	105,114	97,739	0,896	1,075	0,93	0,97
45	5400,649	263,818	86,603	79,401	0,975	1,091	0,917	0,97
46	4622,017	248,446	79,194	74,311	0,941	1,066	0,938	0,964
47	4232,701	244,116	78,969	68,245	0,893	1,157	0,864	0,952
48	11859,03	391,157	123,703	122,062	0,974	1,013	0,987	0,979
49	2558,109	185,812	63,091	51,625	0,931	1,222	0,818	0,954
50	12406,56	400,538	126,638	124,738	0,972	1,015	0,985	0,979
51	6728,59	292,172	93,593	91,536	0,991	1,022	0,978	0,976
52	6465,49	292,309	92,551	88,947	0,951	1,041	0,961	0,969
53	2993,645	197,423	64,578	59,023	0,965	1,094	0,914	0,957
54	7967,646	335,136	108,504	93,496	0,891	1,161	0,862	0,958
55	4726,901	245,296	81,122	74,19	0,987	1,093	0,915	0,971
56	2890,538	200,257	66,461	55,376	0,906	1,2	0,833	0,941
57	33148,75	648,862	211,26	199,783	0,989	1,057	0,946	0,988
58	8643,171	333,936	107,746	102,137	0,974	1,055	0,948	0,974
59	4223,812	237,92	79,064	68,02	0,938	1,162	0,86	0,957
60	9034,265	344,735	109,339	105,203	0,955	1,039	0,962	0,976
61	6289,498	287,307	93,989	85,202	0,957	1,103	0,907	0,971
62	5452,202	271,751	86,347	80,396	0,928	1,074	0,931	0,961
63	3253,189	212,191	69,44	59,65	0,908	1,164	0,859	0,962
64	6189,947	289,21	99,97	78,837	0,93	1,268	0,789	0,965
65	5526,865	265,242	87,83	80,121	0,987	1,096	0,912	0,975
66	4543,798	245,76	77,767	74,394	0,945	1,045	0,957	0,964
67	7981,867	325,16	102,016	99,62	0,949	1,024	0,977	0,971
68	6657,482	299,226	104,266	81,297	0,934	1,283	0,78	0,97
69	7253,011	304,191	97,791	94,434	0,985	1,036	0,966	0,977
70	12916,76	405,263	129,496	127,001	0,988	1,02	0,981	0,98
71	7814,764	318,975	105,749	94,091	0,965	1,124	0,89	0,976
72	5096,662	253,581	82,119	79,023	0,996	1,039	0,962	0,973
73	9421,803	347,477	112,765	106,382	0,981	1,06	0,943	0,978

74	10033,33	371,52	118,141	108,132	0,913	1,093	0,915	0,968
75	5958,846	280,623	95,254	79,651	0,951	1,196	0,836	0,972
76	3862,939	224,905	73,543	66,878	0,96	1,1	0,909	0,967
77	6730,368	296,187	98,832	86,707	0,964	1,14	0,877	0,972
78	2559,886	190,433	58,549	55,669	0,887	1,052	0,951	0,946
79	11416,38	385,534	124,917	116,364	0,965	1,074	0,932	0,977
80	6193,503	281,096	90,093	87,529	0,985	1,029	0,972	0,975
81	3334,963	207,196	70,09	60,582	0,976	1,157	0,864	0,962
82	13517,62	412,976	132,539	129,857	0,996	1,021	0,98	0,984
83	3653,171	216,978	73,499	63,285	0,975	1,161	0,861	0,97
84	5468,201	265,913	87,77	79,324	0,972	1,106	0,904	0,973
85	5151,771	262,759	88,21	74,361	0,938	1,186	0,843	0,967
86	9969,335	365,95	121,714	104,288	0,935	1,167	0,857	0,974
87	2886,983	191,701	65,004	56,547	0,987	1,15	0,87	0,962
88	4550,909	243,415	77,729	74,546	0,965	1,043	0,959	0,972
89	2568,775	181,538	62,982	51,93	0,979	1,213	0,825	0,957
90	762,633	101,454	39,498	24,584	0,931	1,607	0,622	0,947
91	1502,155	139,372	49,067	38,979	0,972	1,259	0,794	0,948
92	2170,57	164,31	53,243	51,907	1,01	1,026	0,975	0,967
93	6653,926	296,538	95,153	89,036	0,951	1,069	0,936	0,975
94	8952,491	336,641	107,221	106,31	0,993	1,009	0,991	0,979
95	1882,583	156,737	49,175	48,744	0,963	1,009	0,991	0,952
96	7985,423	321,16	102,377	99,312	0,973	1,031	0,97	0,973
97	2323,452	174,725	58,579	50,502	0,956	1,16	0,862	0,956
98	3098,529	199,492	65,734	60,018	0,978	1,095	0,913	0,968
99	7699,213	310,303	99,782	98,244	1,005	1,016	0,985	0,979
100	1457,713	135,317	48,64	38,158	1	1,275	0,784	0,954
101	9889,338	352,841	113,184	111,248	0,998	1,017	0,983	0,981
102	759,077	99,9843	36,248	26,663	0,954	1,359	0,736	0,942
103	5000,667	251,46	84,446	75,398	0,994	1,12	0,893	0,974
104	2362,562	176,19	56,424	53,312	0,956	1,058	0,945	0,96
105	10875,96	369,21	118,749	116,613	1,003	1,018	0,982	0,982
106	6253,944	285,024	92,173	86,389	0,967	1,067	0,937	0,972
107	9357,806	354,549	112,335	106,065	0,935	1,059	0,944	0,971
108	1048,842	114,781	37,321	35,782	1	1,043	0,959	0,946
109	5845,074	273,687	88,345	84,24	0,981	1,049	0,954	0,975
110	9716,901	357,522	113,492	109,011	0,955	1,041	0,961	0,978
111	4456,691	240,608	79,35	71,512	0,967	1,11	0,901	0,968
112	7123,239	306,463	99,757	90,917	0,953	1,097	0,911	0,973
113	6853,029	296,847	98,39	88,683	0,977	1,109	0,901	0,972
114	3811,386	222,889	73,576	65,956	0,964	1,116	0,896	0,965
115	4330,474	241,901	76,788	71,805	0,93	1,069	0,935	0,963
116	5087,774	255,774	89,98	71,993	0,977	1,25	0,8	0,97
117	4115,373	229,007	75,829	69,101	0,986	1,097	0,911	0,968
118	8739,167	339,449	106,402	104,575	0,953	1,017	0,983	0,975
119	4104,706	231,043	75,022	69,664	0,966	1,077	0,929	0,969

Fonte: Autor

**APÊNDICE B – CURVAS COMPLETAS DO FTIR**Figura 77 – Curva do FTIR do PVDF com número de banda 4000 a 450 $\text{cm}^{-1}$ Fonte: Autor e Cojocar *et al.* (2023)

**APÊNDICE C – IMAGENS DE AMOSTRAS EM COMBUSTÃO**

Figura 78 – Imagens de aparição de chama no leito no decorrer da fabricação



Fonte: Autor

**APÊNDICE D – REPORTE DA ANÁLISE DA DENSIDADE DA PARTÍCULA**

Figura 79 – Resultados da análise da densidade da partícula do PVDF



QUANTACHROME CORPORATION  
 Uprc 1200e V5.04  
 Analysis Report

Thu Mar 31 17:13:45 2022  
 User ID: VITROCER

**Sample Parameters**

Sample ID: PVDF2  
 Weight: 12.7359 g

**Analysis Parameters**

Cell Size - Medium  
 V Added - Large: 81.4135 cc  
 V Cell: 58.3872 cc  
 Analysis Temperature: 21.2 C  
 Target Pressure: 17.0 psig  
 Equilibration Time: Auto  
 Flow Purge: 1.0 min.  
 Maximum Runs: 5  
 Number Of Runs Averaged: 3  
 Deviation Requested: 0.0050 %

**Analysis Results**

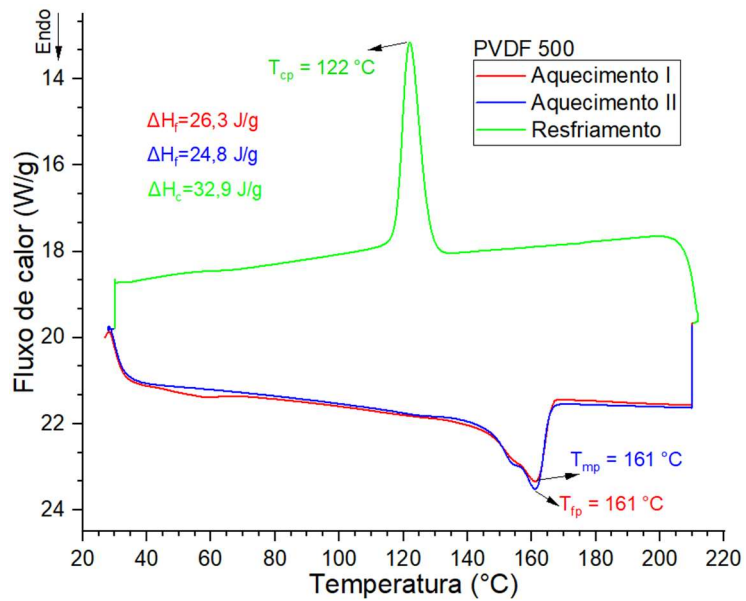
Deviation Achieved: 0.0272 %  
 Average Volume: 6.8313 cc  
 Volume Std. Dev.: 0.0020 cc  
 Average Density: 1.8643 g/cc  
 Density Std. Dev.: 0.0005 g/cc  
 Coefficient of Variation: 0.0289 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	6.8297	1.8648
2	6.8296	1.8648
3	6.8325	1.8640
4	6.8285	1.8651
5	6.8329	1.8639

Fonte: Autor

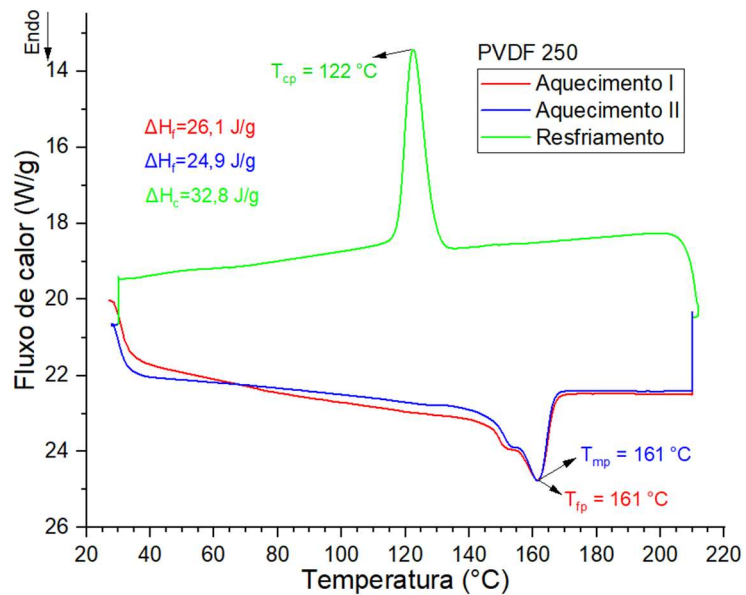
## APÊNDICE E – CURVAS DSC AMOSTRAS PVDF 500 E PVDF250

Figura 80 – Curvas DSC amostra PVDF 500



Fonte: Autor

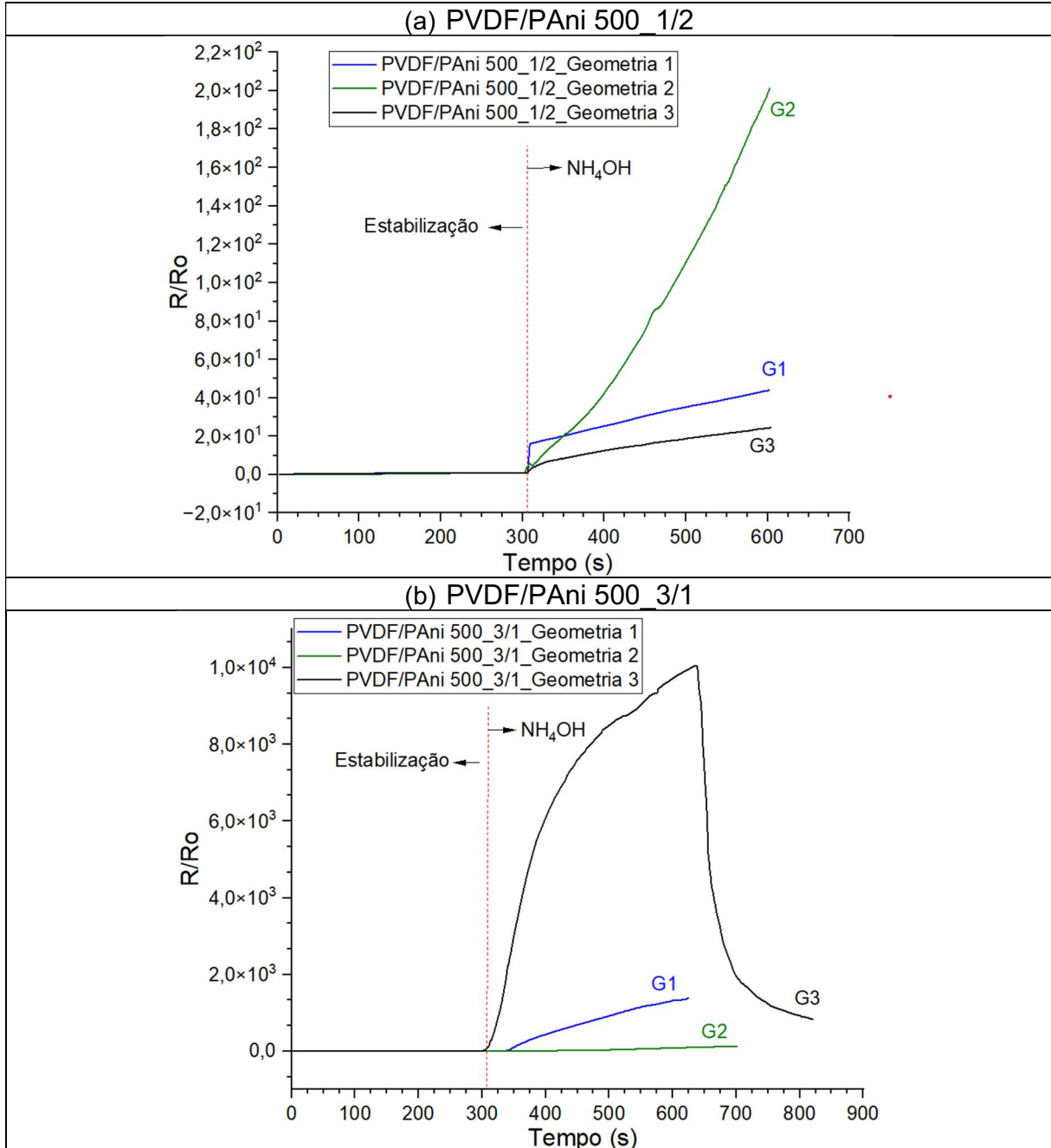
Figura 81 – Curvas DSC amostra PVDF 250



Fonte: Autor

**APÊNDICE F – COMPARATIVO DA SENSIBILIDADE ENTRE AS DUAS COMBINAÇÕES EM FUNÇÃO DAS TRÊS GEOMETRIAS**

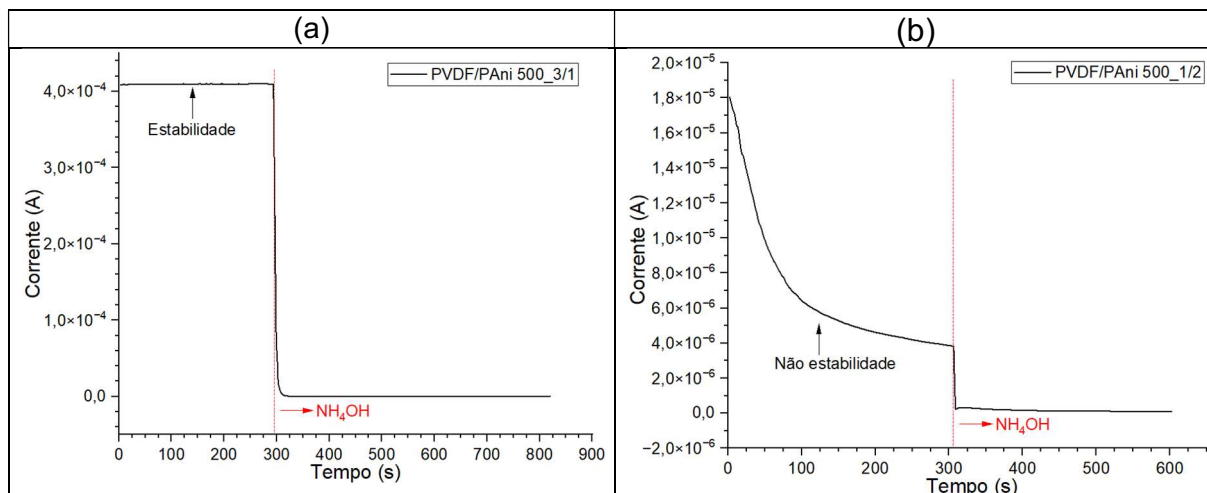
Figura 82 – Duas formulações em função de cada geometria, (a) PVDF/PAni 500\_3/1, (b) PVDF/PAni 500\_1/2



Fonte: Autor

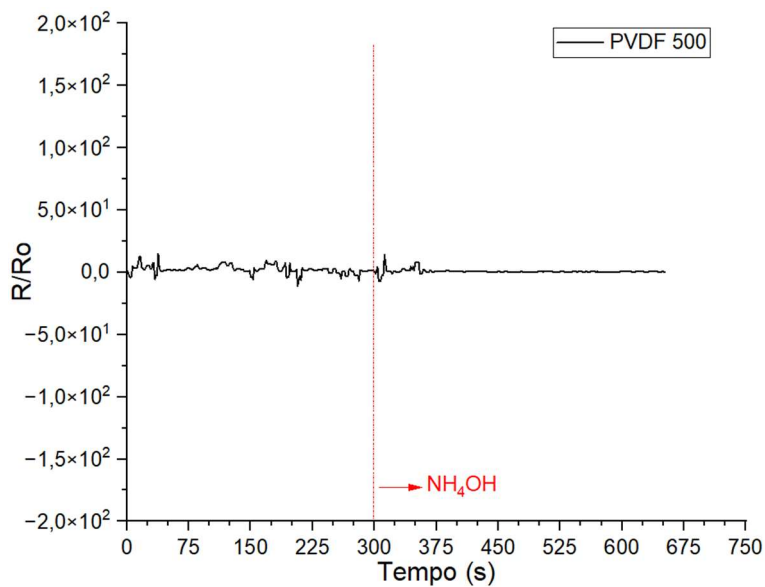
## APÊNDICE G – ESTABILIDADE, NÃO ESTABILIDADE DA CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO E AMOSTRA PVDF 500 SEM REVESTIMENTO

Figura 83 – (a) estabilidade corrente em amostra PVDF/PAni 500\_3/1, (b) não estabilidade corrente em amostra PVDF/PAni 500\_1/2



Fonte: Autor

Figura 84 – Amostra PVDF 500

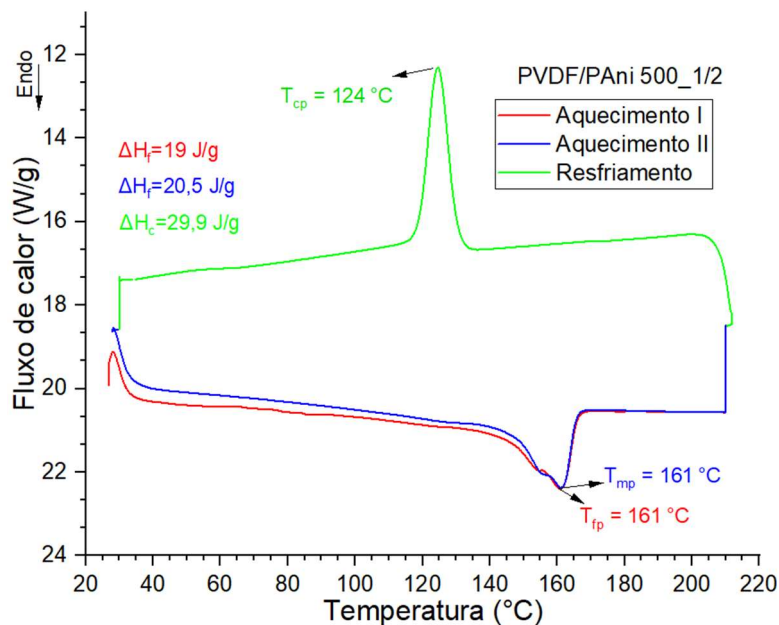


Fonte: Autor



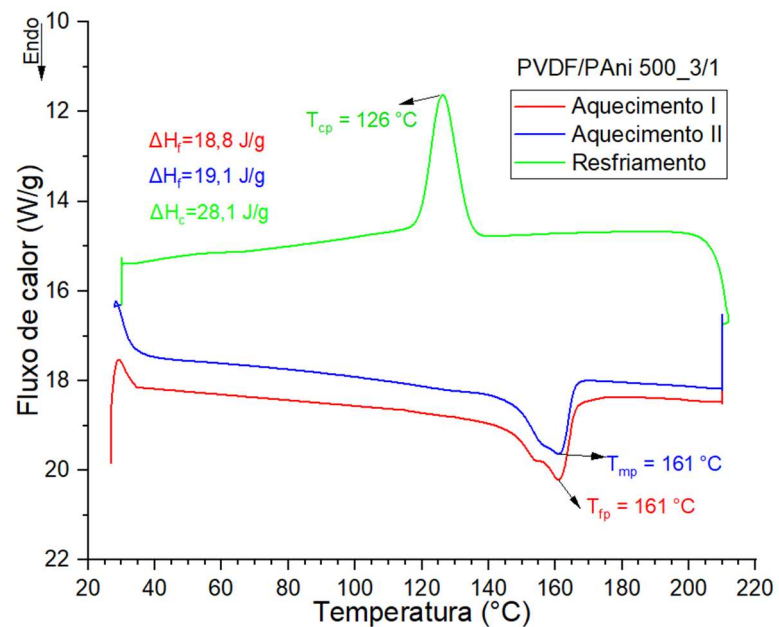
## APÊNDICE H – CURVAS DSC AMOSTRAS REVESTIDAS

Figura 85 – Curvas DSC amostra PVDF/PAni 500\_1/2



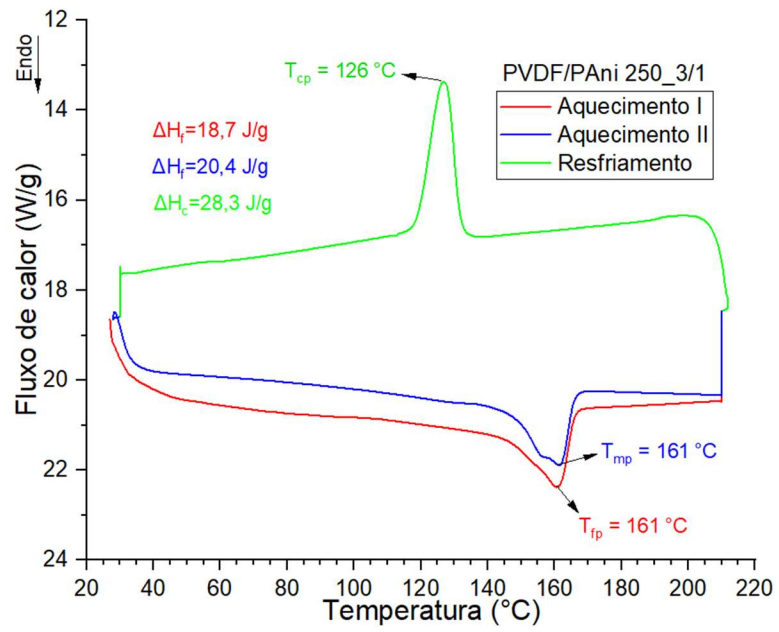
Fonte: Autor

Figura 86 – Curvas DSC amostra PVDF/PAni 500\_3/1



Fonte: Autor

Figura 87 – Curvas DSC amostra PVDF/PAni 250\_3/1



Fonte: Autor

## APÊNDICE I – MASSAS DAS AMOSTRAS SEM REVESTIMENTO E COM REVESTIMENTO

Tabela 26 – Massas das amostras sem revestimento e com revestimento

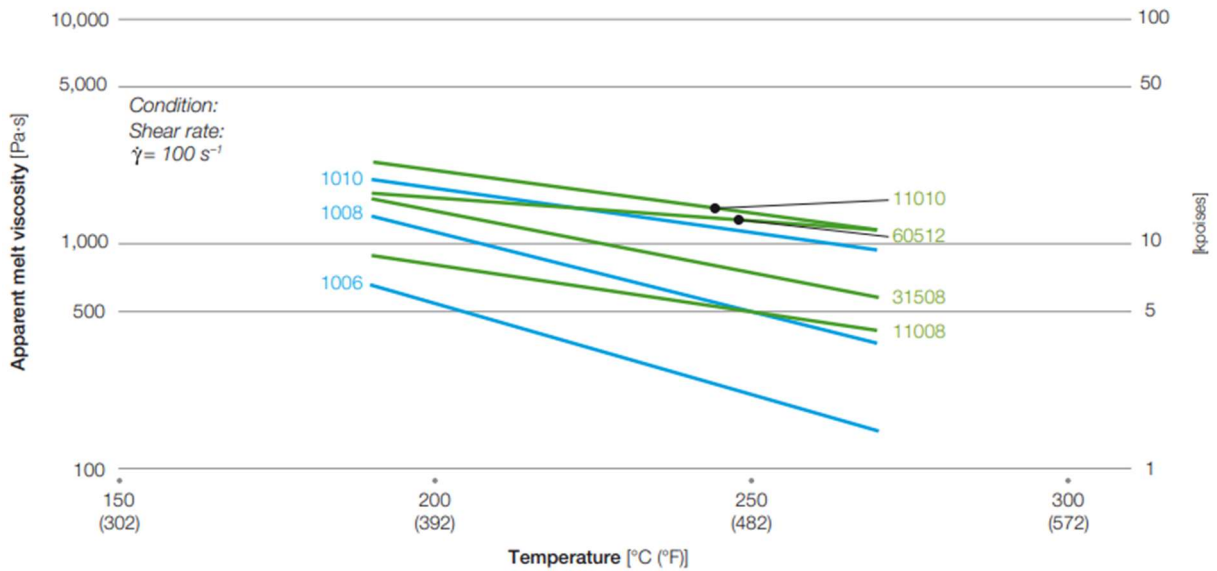
Geometria 1 (G1)			
Razão molar 1/2	Sem revestimento (g)	Com revestimento (g)	Massa (g)
1	0,4474	0,448	0,0006
2	0,4677	0,4682	0,0005
3	0,467	0,4677	0,0007
4	0,4834	0,4843	0,0009
Razão molar 3/1	Sem revestimento (g)	Com revestimento (g)	Massa (g)
1	0,4772	0,4903	0,0131
2	0,4926	0,5062	0,0136
3	0,474	0,4855	0,0115
4	0,5144	0,5287	0,0143
Geometria 2 (G2)			
Razão molar 1/2	Sem revestimento (g)	Com revestimento (g)	Massa (g)
1	0,4157	0,4183	0,0026
2	0,4272	0,4301	0,0029
3	0,4132	0,4172	0,004
4	0,4477	0,4506	0,0029
Razão molar 3/1	Sem revestimento (g)	Com revestimento (g)	Massa (g)
1	0,4403	0,4526	0,0123
2	0,4051	0,4303	0,0252
3	0,3842	0,4078	0,0236
4	0,449	0,4715	0,0225
Geometria 3 (G3)			
Razão molar 1/2	Sem revestimento (g)	Com revestimento (g)	Massa (g)
1	0,1138	0,1145	0,0007
2	0,1182	0,1187	0,0005
3	0,1124	0,1131	0,0007
4	0,1151	0,116	0,0009
Razão molar 3/1	Sem revestimento (g)	Com revestimento (g)	Massa (g)
1	0,1166	0,128	0,0114
2	0,1126	0,1297	0,0171
3	0,1201	0,1318	0,0117
4	0,1169	0,1328	0,0159
Geometria 3 (G3) – Amostra PVDF/PAni 250			
Razão molar 3/1	Sem revestimento (g)	Com revestimento (g)	Massa (g)
1	0,1284	0,1564	0,028
2	0,1155	0,1377	0,0222
3	0,1048	0,1168	0,012
4	0,1192	0,1372	0,018

Fonte: Autor

## ANEXO A – PROPRIEDADES REOLÓGICAS E VALORES DO ÍNDICE DE FLUIDEZ DO PVDF

Figura 88 – Propriedades reológicas do PVDF 11010 de acordo com o fabricante

**Figure 8:** Melt viscosity at 100 s<sup>-1</sup> of various Solef® PVDF grades vs. temperature



Fonte: Solvay

Em uma temperatura aproximada de 160°C a viscosidade aparente do fundido está próxima dos 3200 Pa\*s, com uma taxa de cisalhamento de 100 s-1.

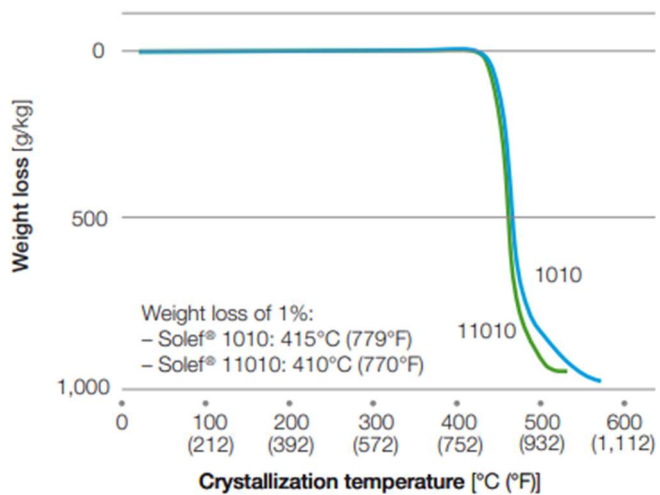
Figura 89 – Valor do índice de fluidez (MFI) do PVDF 11010 de acordo com fabricante

Grades	Average Melt Flow Indices (MFI) at 230 °C (446 °F) in g/10 min Under a Load of		
	2.16 kg	5 kg	10 kg
<b>Solef® PVDF resins</b>			
1006	40	–	–
1008, 6008, 9009, 11008	8	24	–
31508	5	15	–
1010, 6010, 11010, 21510	2	6	18
6012	0.5	1.5	5
460	–	0.6	2.6
60512	–	1	3

Fonte: Solvay

## ANEXO B – CURVA TGA FORNECIDA PELO *DATASHEET* DO FABRICANTE

Figura 90 – Curva TGA disponibilizada pelo *Datasheet* do fabricante, curva de cor verde representa o PVDF 11010



Conditions:  
Heating rate: 8 K/min, Initial weight: 2 mg,  
Under air, Quartz crucible

Fonte: Solvay