



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

JOSÉ VICTOR BANEOTH DUEIRE DA SILVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS ABS/POLIPÍRROL PRODUZIDOS
VIA MANUFATURA ADITIVA ATRAVÉS DA TÉCNICA FDM**

Recife
2022

JOSÉ VICTOR BANEOTH DUEIRE DA SILVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS ABS/POLIPIRROL
PRODUZIDOS VIA MANUFATURA ADITIVA ATRAVÉS DA TÉCNICA FDM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.

Recife

2022

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

S587s Silveira, José Victor Baneoth Dueire da.
 Síntese e caracterização de compósitos ABS/Polipirrol produzidos via
 manufatura aditiva através da técnica FDM / José Victor Baneoth Dueire da
 Silveira. – 2022.
 118 f.: il., figs., tabs., abrev. e sigl.

 Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Recife, 2022.
 Inclui referências e apêndices.

 1. Engenharia mecânica. 2. Manufatura aditiva. 3. ABS. 4. Polímero
 condutor. 5. Polipirrol. I. Alves, Kleber Gonçalves Bezerra (Orientador).
 II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-139

JOSÉ VICTOR BANEOTH DUEIRE DA SILVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS ABS/POLIPIRROL
PRODUZIDOS VIA MANUFATURA ADITIVA ATRAVÉS DA TÉCNICA FDM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Materiais e Fabricação.

Aprovada em: 31/01/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Magda Rosângela Santos Vieira (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros (Examinador Externo)
Universidade Federal da Paraíba

A Deus, pelas inúmeras manhãs concedidas com saúde e paz de espírito.

À minha família, por ser fonte de amor e refúgio nos momentos que precisei.

Aos meus professores, por dividirem o bem precioso da educação.

Aos amigos, pelo apoio e pelos momentos vividos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, Andrea e Tarciso, pelo apoio e incentivo desde o princípio. Obrigado por estarem comigo desde as tarefas da pré-escola até hoje, nas dúvidas da vida adulta.

À minha esposa, Eduarda, que me incentiva a cada manhã a ser a melhor versão de mim e pela nova família que me deu.

Às minhas avós, Janete e Lígia, por serem as luzes que me acompanham em cada desafio, pelas inúmeras orações e intercessões.

À minha família, pelo carinho e amor dedicado incansavelmente ao longo de todos esses anos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Kleber Alves, pelo conhecimento passado e pela super paciência durante todo o processo da pós-graduação.

Ao meu amigo de graduação e pós-graduação, Mauricio Fonseca, a quem conheço desde a monitoria que ministramos juntos (Cálculo 1 - 2013.2) e desde então, nutro uma grande admiração e respeito. Obrigado por cada segundo dedicado em me ajudar neste trabalho.

Aos amigos, pelo incentivo e super apoio. Em especial: Gui, Raquel, Thalles, Zézé, Kadinho, Val, Tuca e Lari.

Ao Prof. Dr. Celso Melo do Departamento de Física da UFPE por disponibilizar seu laboratório para realização de importantes experimentos.

Ao Prof. Dr. Cesar e ao Alberto pelas contribuições na etapa de medidas eletroquímicas.

Aos meus colegas de pesquisa, em especial aqueles do Laboratório de Polímeros Não Convencionais - UFPE, pelos inúmeros artigos, aprendizados e dicas compartilhados ao longo do processo.

A cada funcionário do Campus da UFPE, pelo bom dia/boa tarde/boa noite e pelas inúmeras portas abertas de forma sincera.

Ao meu 1º sócio na vida empreendedora, Caio Viana, que me apresentou ao universo da Manufatura aditiva e do empreendedorismo, obrigado pela confiança e pelos inúmeros aprendizados compartilhados.

À CAPES, pelo fomento na pesquisa e pela bolsa concedida.

Aos meus gestores, André Araújo (Porto Digital) e Eliseu Barreira (Globo), que acompanharam minha jornada na pós-graduação, e com muita paciência, me incentivaram a conciliar a vida acadêmica e as demandas do mercado de trabalho.

Aos cientistas do mundo, pelas horas de dedicação em seus laboratórios e pelas inúmeras descobertas, melhorias e curas desenvolvidas para o bem da humanidade.

Ontem um menino que brincava me falou
Que hoje é semente do amanhã
Para não ter medo que esse tempo vai passar
Não se desespere não, nem pare de sonhar
Nunca se entregue, nasça sempre com as manhãs
Deixe a luz do sol brilhar no céu do seu olhar
Fé na vida, fé no homem, fé no que virá
Nós podemos tudo
Nós podemos mais
Vamos lá fazer o que será (GONZAGUINHA, 1984).

RESUMO

No presente trabalho foram discutidas a preparação e caracterização de compostos de ABS (acrilonitrila butadieno estireno) revestidos por polipirrol, utilizando-se dois oxidantes distintos no processo de polimerização. Inicialmente, as amostras foram obtidas através do processo de manufatura aditiva (Impressão 3D) no método de *Fused Deposition Modeling* (FDM). Após as mesmas passarem por um processo de tratamento superficial por plasma de ar, a partir da polimerização *in situ* dos monômeros de pirrol, foram totalmente recobertas com polipirrol (PPI) utilizando-se dois tipos de oxidantes distintos: Cloreto férrico e Persulfato de amônio. As propriedades químicas, ópticas, superficiais e elétricas destes materiais foram caracterizadas através do uso das seguintes técnicas: espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), medidas de ângulo de contato, voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medida elétrica de 4 pontas e ensaio mecânico de tração. Através do processo de manufatura aditiva foram obtidas amostras de ABS. Após o tratamento superficial destas amostras por plasma de ar, as mesmas aumentaram seu caráter hidrofílico, conforme verificado nas medidas de ângulo de contato, com redução de 11,7°. Este resultado possibilitou o recobrimento das amostras com o PPI no seu estado condutor, conforme confirmado por inspeção visual, FTIR, VC e EIE. A importância do recobrimento do ABS com polímeros condutores na capacidade de condução elétrica do material foi verificada a partir da resistência de transporte de carga obtida pela EIE. Além disso, foi possível notar que além do ganho do potencial elétrico, não houve variação significativa da tensão limite de escoamento e do módulo de elasticidade.

Palavras-chave: manufatura aditiva; ABS; polímero condutor; Polipirrol.

ABSTRACT

In the present work, the preparation and characterization of polypyrrole-coated ABS (acrylonitrile butadiene styrene) composites were discussed, using two different oxidants in the polymerization process. Initially, the samples were obtained through the additive manufacturing process (3D printing) in the Fused Deposition Modeling (FDM) method. After they went through a surface treatment process by air plasma, from the in situ polymerization of pyrrole monomers, they were totally coated with polypyrrole (PPy) using two different types of oxidants: ferric chloride and ammonium persulfate. The chemical, optical, surface and electrical properties of these materials were characterized using the following techniques: Fourier Transform infrared absorption spectroscopy (FTIR), contact angle measurements, cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Scanning Electron Microscopy (SEM), 4-point electrical measurement and mechanical tensile testing. Through the additive manufacturing process, ABS samples were obtained. After the surface treatment of these samples by air plasma, they increased their hydrophilic character, as verified in the contact angle measurements, with a reduction of 11.7° . This result enabled the covering of the fibers with PPy in its conductive state, as confirmed by visual inspection, FTIR, CV and EIS. The importance of coating ABS with conductive polymers in the electrical conduction capacity of the material was verified from the load transport resistance obtained by the EIS. In addition, it was possible to notice that, in addition to the gain in electrical potential, there was no significant variation in the yield strength and modulus of elasticity.

Keywords: additive manufacturing; ABS; conductive polymer. Polypyrrole.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação esquemática do primeiro processo automatizado de manufatura por computador com registro de patente.....	21
Figura 2 –	Número de artigos publicados contendo as palavras additive manufacturing.....	22
Figura 3 -	Diferentes métodos de manufatura aditiva.....	23
Figura 4 -	Esquemático das técnicas dos diferentes métodos de manufatura..	24
Figura 5 -	Análise comparativa do custo unitário entre diferentes técnicas em função do número de peças.....	25
Figura 6 -	Aplicações da manufatura aditiva - Recorte de participação no mercado.....	27
Figura 7 -	Esquemático da unidade de extrusão de uma impressora 3D FDM.	28
Figura 8 -	Esquemático dos eixos existentes em um equipamento de impressão 3D.....	34
Figura 9 -	Mecanismo de falha de tração em (a) orientação plana (Plano XY), (b) orientação no eixo Z.....	35
Figura 10 -	Possibilidades de orientações das camadas durante o processo de impressão.....	36
Figura 11 -	Comparação de preenchimento entre componentes na preparação da impressão no Slicer.....	37
Figura 12 -	Conjunto de bicos com diferentes diâmetros	38
Figura 13 -	Comparações entre o diâmetro do bico da extrusora e a altura da camada.....	40
Figura 14 -	Monômeros da formulação do ABS.....	42
Figura 15 -	Estrutura química do ABS.....	43
Figura 16 -	Estrutura química dos principais polímeros condutores.....	45
Figura 17 -	Representação de diferentes níveis de molhabilidade. Superfície super-hidrofílica (a), hidrofílica (b), hidrofóbica (c) e super-hidrofóbica (d)	48
Figura 18 -	Desenho esquemático de uma coluna típica do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (a) e as interações amostra-feixe dentro de um MEV (b)	49

Figura 19 - Esquemáticos dos circuitos elétricos das medidas de duas (a) e de quatro pontas (b)	51
Figura 20 - Um voltamograma cíclico típico que mostra os parâmetros de pico importantes.....	53
Figura 21 - Gráfico de Nyquist mostrando o vetor de impedância complexa $Z(\omega)$	55
Figura 22 - Captura de tela do Software Simplify3D calculando tempo e material durante impressão.....	58
Figura 23 - Impressora 3D do tipo FDM, Modelo Anet A8.....	59
Figura 24 - Amostras de ABS produzidas via manufatura aditiva.....	60
Figura 25 - Corpos de provas produzidos em ABS via manufatura aditiva.....	61
Figura 26 - Processo de tratamento por plasma das amostras de ABS.....	62
Figura 27 - Esquematização da polimerização in situ do pirrol na presença da peça de ABS.....	63
Figura 28 - Amostra de ABS posicionada sobre a plataforma para o ensaio de ângulo de contato.....	64
Figura 29 - 2400 SourceMeter Keithley, equipamento utilizado para a medida elétrica de 4 pontas.....	65
Figura 30 - Disposição das garras fixadas na amostra para o ensaio de medição de resistência por 4 pontos.....	66
Figura 31 - Desenho técnico do Corpo de Prova ASTM D638-14 Tipo V.....	67
Figura 32 - Ensaio de tração de um dos corpos de prova ABS/PPi ($FeCl_3$)	68
Figura 33 - Peça de ABS recoberta com Polipirrol (PPi) utilizada como prova de conceito para os ensaios eletroquímicos.....	69
Figura 34 - Amostra de ABS/PPi ($FeCl_3$) com 24 horas de recobrimento imersa em solução de KOH 2M para os ensaios eletroquímicos.....	70
Figura 35 - Amostras de ABS puro (a) e ABS/PPi ($FeCl_3$) com 24 horas de recobrimento (b) imersas em solução de KOH 2M para os ensaios eletroquímicos.....	71
Figura 36 - Comparativo das amostras de ABS (a) e ABS/PPi ($FeCl_3$) com diferentes tempos de recobrimento: 2h (b), 4h (c), 6h (d), 8h (e) e 24h (f)	72

Figura 37 - Comparativo das amostras de ABS (a) e ABS/PPi (APS) com diferentes tempos de recobrimento: 2h (b), 4h (c), 6h (d), 8h (e) e 24h (f)	72
Figura 38 - Ângulos de contato do ABS antes (a) e após (b) a aplicação do plasma.....	74
Figura 39 - Ângulos de contato das amostras ABS/PPi (APS) (a) e ABS/PPi (<i>FeCl3</i>) (b)	74
Figura 40 - Gráfico da resistência elétrica em função do tempo de recobrimento das amostras de ABS/PPi.....	77
Figura 41 - Micrografia obtida por MEV da amostra de ABS com aumento de 5.000x (a) e 50.000x (b)	78
Figura 42 - Micrografia obtida por MEV dos substratos de ABS/PPi (APS) – 24 horas de polimerização com aumento de 5.000 vezes (a) e 50.000 vezes (b)	79
Figura 43 - Micrografia obtida por MEV dos substratos de ABS/PPi (<i>FeCl3</i>) – 24 horas de polimerização com aumento de 5.000x (a) e 50.000x (b)	79
Figura 44 - Micrografia obtida por MEV dos substratos de ABS Puro (a), ABS/PPi(<i>FeCl3</i>) em 2 horas (b), 4 horas (c), 6 horas (d), 8 horas (e) e 24 horas (f)	80
Figura 45 - Micrografia obtida por MEV dos substratos de ABS Puro (a), ABS/PPi (APS) em 2 horas (b), 4 horas (c), 6 horas (d), 8 horas (e) e 24 horas (f)	81
Figura 46 - Micrografia obtida por MEV dos substratos de ABS Puro (a), ABS/PPi(APS) após 24 horas (b), ABS/PPi (<i>FeCl3</i>) após 24 horas (c)	82
Figura 47 - Vista da seção transversal da do corpo de prova de ABS Puro após ensaio de tração.....	83
Figura 48 - Espectro de absorção no infravermelho das amostras de ABS (a), ABS -Plasma (b), ABS/PPi (<i>FeCl3</i>) (c) e ABS/PPi (APS) (d)	84
Figura 49 - Corpos de provas de ABS puro (a), ABS/PPi (APS) (b) e ABS/PPi (<i>FeCl3</i>) (c) – 24 horas de recobrimento.....	86

Figura 50 - Diagrama Tensão-deformação referente aos corpos de prova de ABS e ABS recoberto com polipirrol utilizando diferentes agentes oxidantes.....	87
Figura 51 - Voltamogramas cíclicos e diagramas de Nyquist de amostras esbeltas de ABS/PPi (<i>FeCl3</i>) com 24 horas de recobrimento em <i>KOH</i> 2,0M (a) e (b), <i>KCl</i> 1,0M (c) e (d), <i>H2SO4</i> 1,0M (e) e (f)	91
Figura 52 - Representação do circuito equivalente de Randles modificado	92
Figura 53 - Voltamogramas cíclico de amostras quadradas de ABS Puro (a) e ABS/PPi (<i>FeCl3</i>) com recobrimento de 2 horas (b), 4 horas (c), 6 horas (d), 8 horas (e) e 24 horas (f) analisadas em <i>KOH</i> 2M.....	94
Figura 54 - Diagramas de Nyquist de amostras quadradas de ABS Puro (a) e ABS/PPi (<i>FeCl3</i>) com recobrimento de 2 horas (b), 4 horas (c), 6 horas (d), 8 horas (e) e 24 horas (f) analisadas em <i>KOH</i> 2M.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Especificações do processo FDM utilizado.....	59
Tabela 2 -	Medição de massa das amostras	73
Tabela 3 -	Valor médio das resistências das peças de ABS/PPi ($FeCl_3$)	75
Tabela 4 -	Valor médio das resistências das peças de ABS/PPi (APS)	76
Tabela 5 -	Resultados do ensaio de tração dos corpos de prova de ABS e ABS recoberto com polipirrol.....	87
Tabela 6 -	Análise do circuito equivalente para a barra esbelta de ABS recoberta com PPi ($FeCl_3$) em KCl - 1 M.....	92
Tabela 7 -	Análise do circuito equivalente para a barra esbelta de ABS recoberta com PPi ($FeCl_3$) em KOH - 2 M.....	93
Tabela 8 -	Análise do circuito equivalente para a barra esbelta de ABS recoberta com PPi ($FeCl_3$) em H_2SO_4 - 1 M.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
APS	Persulfato de amônio
ASTM	American Society of Testing and Materials
CA	Corrente Alternada
CC	Corrente contínua
CNC	Controle Numérico Computadorizado
DLP	Digital Light Processing
DMLP	Direct Metal Laser Sintering
EBM	Electron Beam Melting
EDLC	Electric Double Layer Capacitor
EIE	Espectroscopia por Impedância Eletroquímica
FDM	Fused Deposition Modeling
FFF	Fused Filament Fabrication
FEA	Finite Element Analysis
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
MA	Manufatura Aditiva
SLA	Estereolitografia
SLM	Selective Laser Melting
SLS	Selective Laser Sintering
PLA	Poliácido láctico
PANi	Polianilina
PPI	Polipirrol
USPTO	United States Patent and Trademark Office
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
VC	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	OBJETIVOS.....	20
1.1.1	Objetivo Geral.....	20
1.1.1	Objetivos Específicos.....	20
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	MANUFATURA ADITIVA.....	21
2.1.1	Histórico.....	21
2.1.2	A Técnica.....	24
2.1.3	Modelagem por Deposição do Fundido.....	28
2.1.3.1	Princípios Físicos.....	29
2.1.3.1.1	<i>Matéria Condensada Macia.....</i>	<i>30</i>
2.1.3.1.2	<i>Comportamento do Fluxo do Material Fundido.....</i>	<i>31</i>
2.1.3.2	Análise de Parâmetros.....	34
2.1.3.2.1	<i>Parâmetros do Processo.....</i>	<i>34</i>
2.1.3.2.2	<i>Parâmetros do Equipamento.....</i>	<i>39</i>
2.2	POLÍMEROS.....	42
2.2.1	Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS)	43
2.2.2	Polímeros Condutores.....	45
2.2.3	Polipirrol.....	46
2.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	48
2.3.1	Ângulo de Contato.....	48
2.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
2.3.3	Curvas de Corrente Vs Voltagem (I-V).....	51
2.3.4	Ensaio de Tração.....	53
2.3.5	Técnicas Eletroquímicas.....	53
2.3.5.1	Voltametria Cíclica.....	54
2.3.5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	55
2.3.6	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	56
3	METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58

3.1	MATERIAIS.....	58
3.2	MODELAGEM DAS AMOSTRAS.....	58
3.3	SÍNTESE DOS SUBSTRATOS DE ABS.....	59
3.4	RECOBRIMENTO DAS AMOSTRAS COM POLIPIRROL.....	62
3.5	CARACTERIZAÇÃO.....	65
3.5.1	Ensaio de Ângulo de Contato.....	65
3.5.2	Medidas de Resistência Elétrica (Ensaio de 4 Pontas)	66
3.5.3	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)	67
3.5.4	Ensaio de Tração.....	67
3.5.5	Medidas Eletroquímicas.....	69
3.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1	RECOBRIMENTO DAS AMOSTRAS.....	73
4.2	ÂNGULO DE CONTATO.....	74
4.3	MEDIDAS ELÉTRICAS DE RESISTÊNCIA.....	76
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	78
4.5	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)..	84
4.6	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	87
4.7	VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	90
5	CONCLUSÃO.....	98
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	99
	REFERÊNCIAS.....	100
	APÊNDICE A – FICHA TÉCNICA ABS - FI05.....	118

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de manufatura aditiva (MA), inicialmente introduzida na década de 1980 para a construção de modelos e prototipagem, agora está disponível comercialmente em várias formas de impressoras 3D. Ao contrário da manufatura conformativa e subtrativa convencional, o ponto forte da impressão 3D é capacidade de fabricar peças personalizáveis de alta qualidade a partir de polímeros, metais e cerâmicas sem o gasto de moldes ou usinagem (NGO et al., 2018; CHEN et al., 2019). Isso abre espaço para ciclos de desenvolvimentos de novos produtos cada vez menores e menos custosos. Através da técnica de manufatura aditiva, é possível revalidar geometrias e modelos, sem a necessidade de configurações de máquina que sejam mais custosas.

Além de ser bastante aplicada na área de desenvolvimento de produto e *design*, a técnica já é bastante conhecida na área da medicina pela confecção de guias cirúrgicos e próteses sob medida, onde os dados tomográficos de um paciente são usados para produzir um arquivo CAD que pode ser impresso em 3D com base nas dimensões e especificidades de cada paciente de maneira personalizada (SING et al., 2016; WALKER; HUMPHRIES, 2019).

Além disso, vários novos materiais têm surgido, incluindo nanomateriais, materiais funcionais / inteligentes ou até mesmo concreto de secagem rápida, possibilitando que a técnica seja aplicada no mercado da construção civil e da arquitetura. A técnica de impressão 3D já se demonstrou capaz fabricar a estrutura de várias casas em um único dia (KIRA, 2015; WU; WANG; WANG, 2016; ZHU et al., 2017). Na indústria eletrônica, a técnica tem sido fortemente utilizada na confecção de dispositivos capazes de armazenar energia eletroquímica, onde as propriedades únicas oferecidas pela impressão 3D podem ser exploradas (LEE et al., 2019). Alguns estudos já relatam que estruturas 3D cuidadosamente projetadas são utilizadas para mostrar melhor desempenho em baterias e supercapacitores (ROLISON et al., 2009, OSIAK et al., 2014).

Todas essas conquistas tecnológicas mostram que a impressão 3D tem o potencial de revolucionar o processo de fabricação tradicional, desde a indústria aeroespacial até a construção e a indústria eletrônica.

Arelado ao potencial da manufatura aditiva, outra área que vem se mostrando bastante promissora é a dos polímeros condutores uma classe de materiais eletrônicos, que tem atraído um interesse crescente desde sua descoberta em 1977.

Esses polímeros apresentam algumas vantagens em relação aos polímeros não condutores, que se deve principalmente às suas propriedades eletrônicas e ópticas.

Além disso, eles têm sido usados em diferentes aplicações como em músculos artificiais, fabricação de dispositivos eletrônicos, conversão de energia solar, baterias recarregáveis e sensores (MURAT; KARAZEHIR; SARAC, 2012). Dentro dessa classe de materiais, um dos polímeros condutores que se destaca é o polipirrol (PPI). Tratado como um dos polímeros condutores mais estudados devido à sua fácil síntese, estabilidade na forma oxidada, alta condutividade elétrica e boas propriedades redox (BENSEDDIK et al., 1995). Devido às suas excelentes propriedades intrínsecas, o PPI provou ser um candidato potencial para várias aplicações, como supercapacitores, baterias, biossensores, revestimentos antiestáticos, tecidos e blindagem (PANERO; PASSERINI; SCROSATI, 1993). Além disso, o PPI possui excelentes propriedades responsivas a estímulos que o tornam um biomaterial muito inteligente, permitindo o controle dinâmico de suas propriedades pela aplicação de campo elétrico (GARNER et al., 1999).

Esse trabalho visa avaliar e caracterizar um material compósito de ABS / PPI, obtido por meio de dois oxidantes distintos (Cloreto férrico e persulfato de amônio), caracterizando as amostras do compósito por meio de suas propriedades químicas, ópticas, morfológicas, elétricas e mecânicas por meio de diferentes técnicas. A proposta aqui abordada acontece através do recobrimento de peças de ABS fabricadas via impressão 3D com polipirrol (PPI). As amostras produzidas foram analisadas para diferentes tempos de recobrimento. Outros trabalhos já trouxeram uma abordagem comparativa entre os dois oxidantes utilizados no processo de polimerização do polipirrol, entretanto, ainda não havia utilizado o ABS como substrato a ser recoberto.

1.1 OBJETIVOS

A seguir serão listados os principais objetivos desse estudo que inclui uma abordagem prática de recobrimento de substratos produzidos via manufatura aditiva com polímero condutor.

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral produzir e caracterizar amostras de ABS/PPI. O material compósito foi obtido através do revestimento de amostras de ABS fabricadas via manufatura aditiva com o polipirrol polimerizado utilizando-se dois oxidantes distintos: cloreto férrico ($FeCl_3$) e persulfato de amônio (APS).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Fabricar amostras de ABS via manufatura aditiva, pelo método de Modelagem por Deposição do Fundido (FDM), e avaliar seus revestimentos com polipirrol.
- Avaliar a eficiência do revestimento do ABS com PPI a partir da polimerização in situ dos seus respectivos monômeros com dois tipos de oxidantes distintos, sendo eles: Persulfato de amônio (APS) e o Cloreto férrico ($FeCl_3$).
- Caracterizar as amostras por meio de suas propriedades químicas, ópticas, superficiais, elétricas e mecânicas. A partir das técnicas de:
 - Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), com o objetivo de detectar os picos característicos dos materiais analisados.
 - Ângulo de contato (CA), com o objetivo de entender a eficiência do tratamento do plasma e a adesão do polipirrol no substrato de ABS.
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV), visando analisar a superfície recoberta com maior detalhamento.
 - Medida elétrica de 4 pontos, ensaio de tração, voltametria cíclica (VC) e espectroscopia por impedância eletroquímica (EIE), com o objetivo de analisar os ganhos de propriedades elétricas do material.
 - Ensaio de tração, com o objetivo de analisar as propriedades mecânicas do material compósito ABS/PPI.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste bloco, faz-se uma análise do estado da arte da técnica de manufatura aditiva associada ao campo dos polímeros condutores.

2.1 MANUFATURA ADITIVA

Manufatura aditiva (mais comumente conhecida como Impressão 3D) é o processo de fabricação de peças através da construção sucessiva de camadas, uma por vez.

Os processos também são chamados de manufatura aditiva porque as peças são criadas adicionando cada camada fabricada à peça inteira, em oposição à manufatura subtrativa em que o material é removido de alguma forma de um meio sólido (HANSSEN et al., 2015).

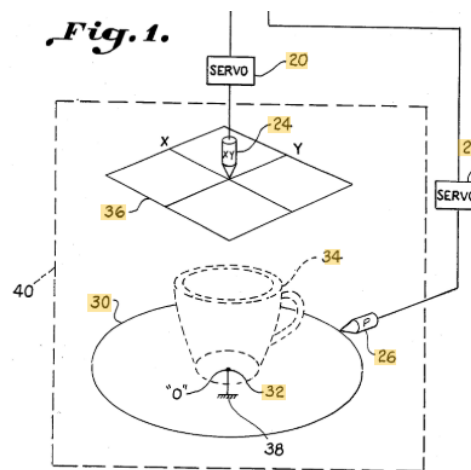
2.1.1 Histórico

O conceito do processo de manufatura aditiva, ou do inglês, *additive manufacturing*, já havia sido imaginado na década de 1970, mas os primeiros experimentos datam de 1981. Dentro das contribuições para o desenvolvimento da técnica, podemos destacar um relato de 1974 do químico britânico David E. H. Jones que cita um novo processo de fabricação de plástico, um processo no qual vários monômeros líquidos podem ser solidificados por polimerização por luz ultravioleta ou até mesmo luz visível. No qual um raio laser direcionado através de um tanque de monômeros deve deixar um rastro de fibra óptica reta (JONES, 1974).

Apesar do conceito desenvolvido na década anterior, as primeiras tentativas de impressão 3D são concedidas ao Dr. Hideo Kodama pelo desenvolvimento de uma técnica de prototipagem rápida em 1981. Ele inventou dois métodos aditivos para fabricar modelos plásticos tridimensionais com polímero termofixo fotopolimerizáveis, onde a área de exposição a UV é controlada por um padrão de máscara ou um transmissor de fibra de varredura. (KODAMA, 1981). Esse foi um trampolim para a técnica de estereolitografia (SLA). Contudo, ele não registrou o requisito de patente antes do prazo.

Em 02 de julho de 1984, o empresário americano Bill Masters registrou uma patente para o seu Sistema e Processo de Manufatura Automatizada por Computador (MASTERS, 1987), conforme indicado na Figura 1. Este registro está depositado no USPTO como a primeira patente de impressão 3D na história; foi a primeira de três patentes pertencentes à Masters que lançou as bases para os sistemas de impressão 3D usados atualmente. O sistema proposto por Master indicava um cabeçote que se movimentava sobre um plano, capaz de se aproximar ou se afastar do mesmo.

Figura 1 - Representação esquemática do primeiro processo automatizado de manufatura por computador com registro de patente.



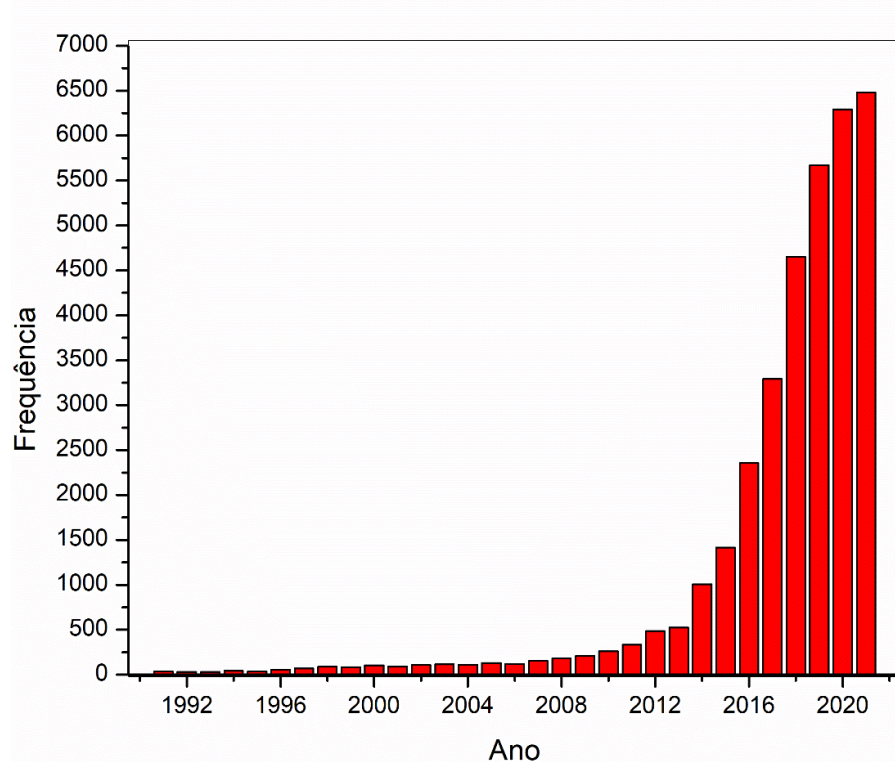
Fonte: Masters (1987).

Em 16 de julho de 1984, Alain Le Méhauté, Olivier de Witte e Jean Claude André registraram sua patente para o processo de estereolitografia (MÉHAUTÉ.; WITTE.; CLAUDE, 1986). A aplicação dos inventores franceses foi abandonada pela French General Electric Company (agora Alcatel-Alsthom) e CILAS (The Laser Consortium). Ambas alegaram que o abandono foi por falta de perspectiva de negócios.

Em agosto de 1984, Chuck Hull, da 3D Systems Corporation, registrou sua própria patente para um sistema de fabricação de estereolitografia, no qual as camadas são adicionadas pela cura de fotopolímeros com lasers de luz ultravioleta. Hull definiu o processo como um sistema para gerar objetos tridimensionais, criando um padrão transversal do objeto a ser formado (HULL, 1986). A contribuição de Hull foi o formato de arquivo STL (*Stereolithography*) e as estratégias de corte e preenchimento digitais comuns a muitos processos atualmente.

É importante notar que apesar da contribuição destes e demais pesquisadores para o desenvolvimento das técnicas de manufatura aditiva, o grande salto neste processo, evidenciado pelo número de publicações nos últimos anos na Figura 2 com as palavras *additive manufacturing* associadas, ocorreu nos anos de 2013 e 2014, a partir da expiração de patentes depositadas na década de 90 (HORNICK, 2016).

Figura 2 - Número de artigos publicados contendo as palavras *additive manufacturing*.



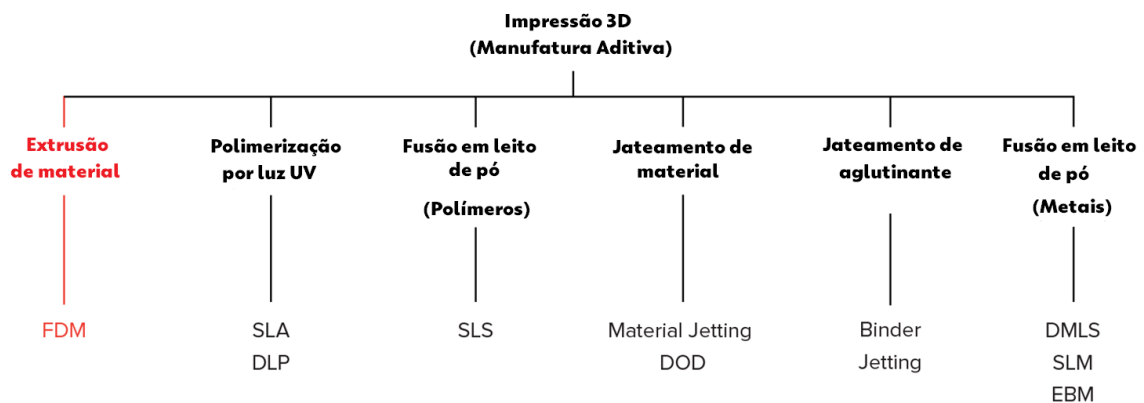
Fonte: Dados retirados do Web Of Science (2021).

Com a quebra das patentes, surgiu uma nova tendência do movimento de conhecimento compartilhado pelos entusiastas de impressão 3D de modelos *open-sources* ou da geração adepta da máxima “*Do It Yourself!*” (Faça você mesmo!), usuários que em geral optam pelas impressoras do tipo *RepRap* (Impressoras artesanais que geralmente são montadas através da aquisição de partes separadas e são bastante personalizáveis) (ROMERO et al, 2014). Em geral tais impressoras são disponibilizadas para compra em kits prontos. Os conjuntos compostos pela estrutura em acrílico ou MDF vêm desmontados, juntamente com motores, mesa, extrusora, parafusos e demais componentes, permitindo inclusive uma infinidade de ajustes e melhorias que ficam por conta do usuário.

2.1.2 A Técnica

Existe uma vasta gama de tecnologias de impressão 3D, cada uma contendo seus próprios benefícios e limitações, bem como cada processo é capaz de imprimir peças a partir de diferentes materiais em função da aplicação desejada, tal como ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Diferentes métodos de manufatura aditiva.

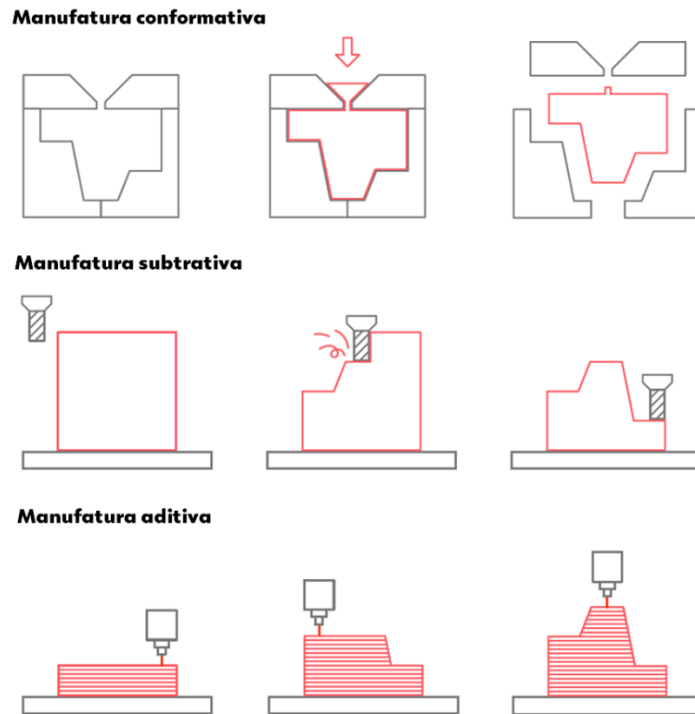


Fonte: Adaptado de Varotsis (2017).

Através do processo de manufatura aditiva, peças podem ser produzidas em praticamente qualquer geometria. Essa é uma das maiores vantagens da impressão 3D (mesmo que ainda haja regras a serem seguidas com base em cada tecnologia de manufatura aditiva). A técnica de manufatura está inserida em um contexto da engenharia de fabricação que pode ser classificado em 3 grandes grupos com base nas características do processo: 1. Manufatura conformativa; 2. Manufatura subtrativa; 3. Manufatura aditiva. Entende-se por manufatura conformativa, o processo de deformação plástica nos quais o material é trabalhado no estado sólido atingindo a forma final pela deformação plástica de pré-formas iniciais e pelo processo de fundição, no qual, o material em estado de fusão é injetado num molde, adquirindo a forma deste, após solidificação. Como exemplos de técnicas de manufatura conformativa, podem ser destacadas: forjamento, laminação, trefilação, fundição e moldagem por injeção plástica. Em relação à técnica de manufatura

subtrativa, como o próprio nome sugere, consiste em processos em que a peça final é obtida através da remoção de material, em geral consiste em técnicas de corte. Destacam-se os processos de usinagem como: torneamento, fresamento, furação e retificação. Conforme exemplificado na Figura 4, é possível verificar um comparativo entre as 3 técnicas de manufatura.

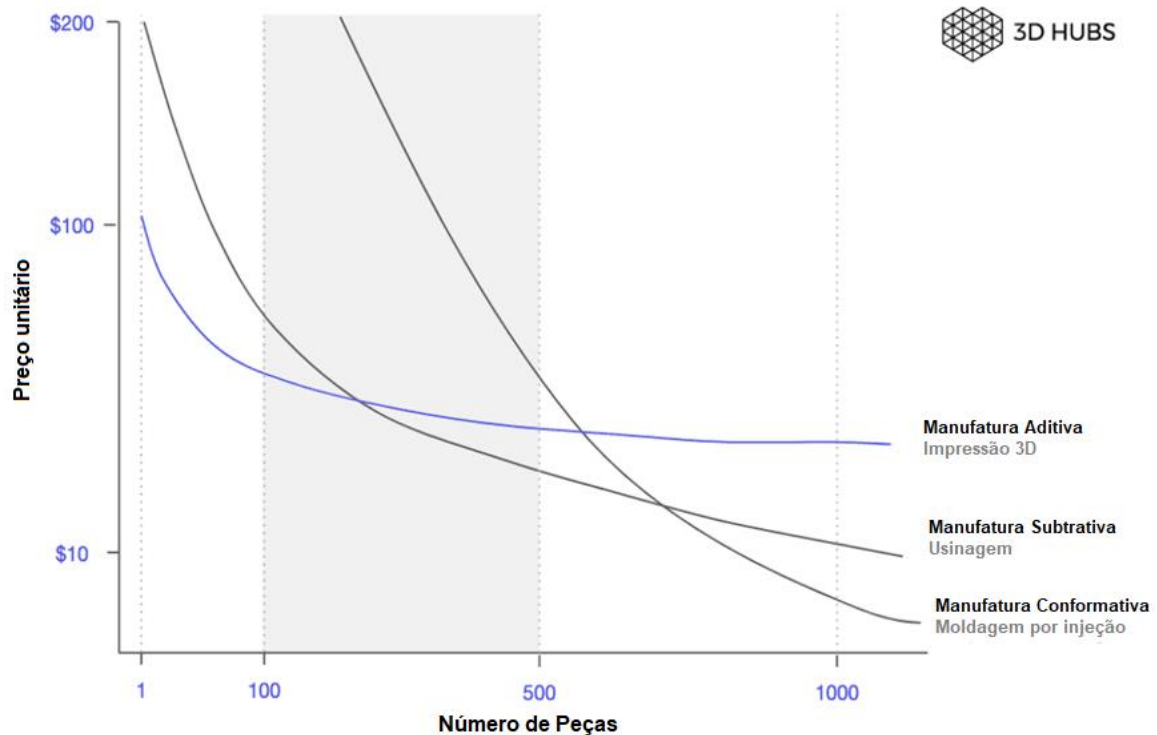
Figura 4 - Esquemático das técnicas dos diferentes métodos de manufatura.



Fonte: Adaptado de 3D Printing Handbook – 3D HUBS (2017).

Quando comparada aos processos de manufatura subtrativa e conformativa, a manufatura aditiva não possui custos de inicialização (equipamento e ferramental) tão elevados. Isso permite com que protótipos possam ser verificados de forma rápida e menos onerosa. No que diz respeito ao custo unitário da peça, a Figura 5 exemplifica as faixas de viabilidade econômica entre os processos citados anteriormente, fazendo um comparativo do preço unitário por peça e do volume de peças a serem produzidas.

Figura 5 - Análise comparativa do custo unitário entre diferentes técnicas em função do número de peças.



Fonte: Adaptado de 3D HUBS (2019).

Manufatura aditiva é um dos processos mais adequados e flexíveis para a produção de protótipos e peças em volumes mais baixos.

Entretanto, uma das grandes limitações do processo de manufatura aditiva é a sua incapacidade de produzir peças com propriedades termomecânicas equivalentes às peças que são produzidas via técnicas subtrativas e conformativas. Devido ao processo de manufatura aditiva ser viabilizado através da deposição de camadas, as peças impressas em 3D apresentam uma forte anisotropia quando são submetidas a diferentes tipos de carregamentos (ES-SAID et al., 2000; AHN et al., 2002).

Apesar das peças produzidas via conformação plástica também apresentarem um comportamento anisotrópico, o principal ponto que as diferencia das peças produzidas via manufatura no que tange a propriedade mecânica, é a coesão intermolecular. Na moldagem por injeção, devido ao fato do sistema ser muito mais pressurizado do que os sistemas de manufatura aditiva, a coesão intermolecular e a compactação do material são induzidas com

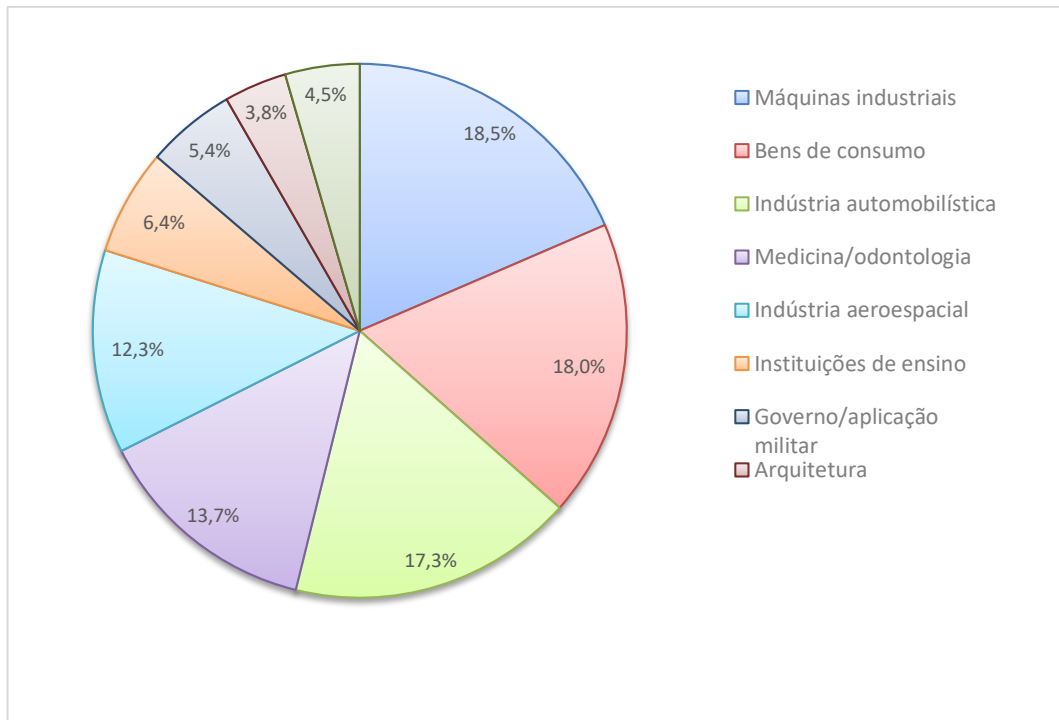
maior intensidade, fazendo com que as peças injetadas possuam uma maior resistência aos esforços mecânicos de maneira geral.

A técnica de manufatura conformativa é capaz de produzir peças relativamente complexas com altas tolerâncias e uma ampla gama de propriedades mecânicas. Essa técnica é ideal para peças funcionais, entretanto, o projeto das peças de manufatura conformativa é limitado pela necessidade de recursos de molde, como esporas, canais, ângulos de inclinação e espessura uniforme da parede. Assim, a técnica conformativa é adequada para peças com geometrias de complexidade simples e com grandes volumes de produção (REDWOOD; SCHÖFFER; GARRET, 2017).

Por fim, a manufatura subtrativa é frequentemente a melhor opção para produção de peças de baixo volume (10 a 100 unidades). Os investimentos iniciais na configuração da máquina não são baratos, mas as peças individuais podem ser produzidas com um preço unitário bastante baixo. Quase tudo pode ser usinado com alta precisão, com tolerâncias muito restritas e a técnica retém excelentes propriedades do material (REDWOOD; SCHÖFFER; GARRET, 2017).

Mesmo com técnicas bastante consolidadas, aos poucos, a manufatura aditiva vem ganhando força e tem sido amplamente aplicada em diversas áreas (SRINIVASAN et. Al, 2016; SATHISH; VIJAYAKUMAR; AYYANGAR, 2018; ELAKKAD, 2019). A Figura 6 apresenta um recorte das diferentes áreas nas quais a manufatura aditiva é aplicada, destacando-se principalmente no setor de máquinas industriais, na indústria de bens de consumo e na indústria automobilística.

Figura 6 - Aplicações da manufatura aditiva - Recorte de participação no mercado.



Fonte: Adaptado de Wohlers Report (2016)

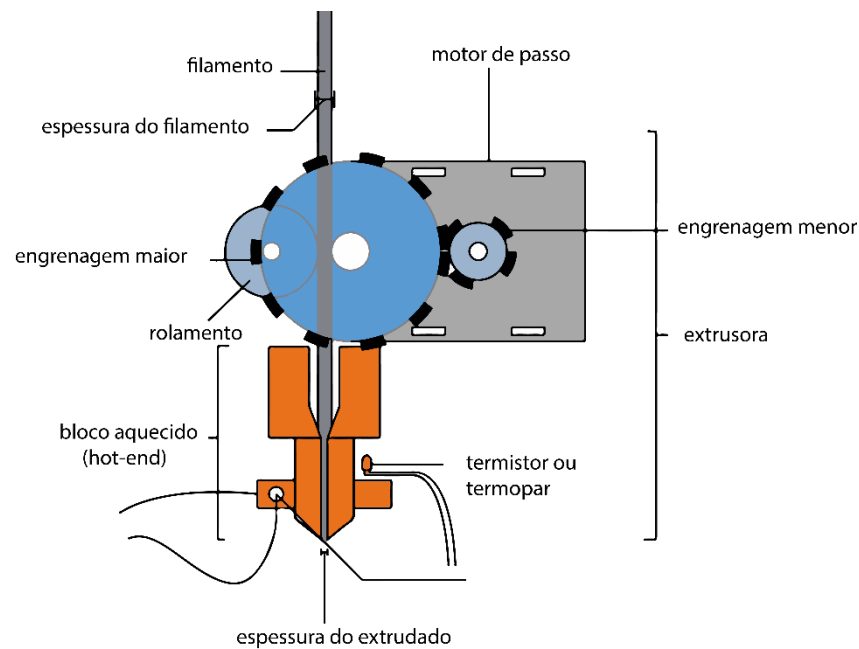
2.1.3 Modelagem por Deposição do Fundido (FDM)

Manufatura aditiva por Modelagem por Deposição do Fundido (FDM) ou também conhecida como Fabricação de Filamentos Fundidos (FFF) tornou-se um dos métodos preferidos para manufatura aditiva de polímeros devido à sua flexibilidade e relação custo-benefício (BRENKEN et al., 2018). O processo utiliza filamentos termoplásticos como material de partida. O filamento é extrudado através de um bico aquecido, que é mantido acima da temperatura de amolecimento, e diretamente depositado para construir um componente 3D, camada por camada (STUCKER; GIBSON; ROSEN, 2010). Componentes com formas complexas podem ser fabricados facilmente usando o software de fatiamento para controlar parâmetros do processo, como densidade e padrão de suporte interno (LI et al., 2002).

Na técnica FDM, o modelo ou peça é produzido a partir da extrusão do material, inicialmente em formato de fio (bobina de filamento) que através de um passe na extrusora, reduz seu diâmetro e endurece imediatamente para formar camadas. Um desenho esquemático de uma extrusora é mostrado na Figura 7. Uma impressora 3D usa um filamento polimérico contínuo que é alimentado por um

grande carretel ou bobina. O filamento é empurrado através de um conjunto de engrenagens para o barril de aquecimento da extrusora.

Figura 7 - Esquemático da unidade de extrusão de uma impressora 3D FDM.



Fonte: Adaptado de Nikhil (2017).

O polímero fundido é forçado através do bico e é depositado na mesa de trabalho. Em geral, a mesa também trabalha aquecida, visando garantir a aderência da peça durante o processo de fabricação. O conjunto da extrusora 3D (cabeçote) se move, sob controle do computador, para definir a forma impressa. Semelhante a uma máquina de controle numérico computadorizado (CNC), o cabeçote da impressora 3D é controlado por um computador, juntamente com controladores eletrônicos, motores de passo ou servo motores para mover e manipular os eixos mecânicos da impressora 3D (HAGHSEFAT; TINGTING, 2020).

2.1.3.1 Princípios Físicos

A engenharia e a física nunca andaram de forma separada. A física conseguiu aplicações extraordinárias das teorias desenvolvidas em um esforço conjunto com a engenharia. Antes de iniciar a construção dos princípios físicos associados ao processo de manufatura aditiva, é importante explicar alguns conceitos relacionados às propriedades dos materiais.

2.1.3.1.1 *Matéria Condensada Macia*

a) Viscoelasticidade

Os materiais viscoelásticos, como o próprio nome sugere, combinam duas propriedades diferentes. O termo "viscoso" implica que os materiais se deformam permanentemente quando expostos a uma força externa. O termo "elástico" implica que, uma vez removida a força de deformação, o material retornará à sua configuração original. Em contraste, fluidos viscosos puros envolvem deformação, seguida por um rearranjo permanente das moléculas de fluido. As propriedades mecânicas dos materiais são geralmente examinadas por meio do comportamento de tensão-deformação (ou carga-deformação) (LEMINI, 2014).

b) Temperaturas de transição térmica

De uma forma geral, os polímeros semicristalinos podem apresentar 2 temperaturas de transição importantes: transição vítrea e fusão cristalina. Já os polímeros amorfos apresentam apenas a temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea, geralmente conhecida como T_g , é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação. Abaixo de T_g o polímero não possui energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação a outra por mudanças conformacionais, ou seja, as moléculas de um polímero têm relativamente pouca mobilidade.

T_g é geralmente aplicável a plásticos total ou parcialmente amorfos (BERCKER; LOCASCIO, 2002; CANEVAROLO, 2002; CAMPO, 2008). Acima de T_g , eles se comportam como materiais em um estado com maior flexibilidade, elasticidade e facilidade de mobilidade molecular. As propriedades de um polímero podem ser dramaticamente diferentes acima e abaixo do seu T_g . O valor da temperatura de transição vítrea depende da taxa de deformação e da taxa de resfriamento ou aquecimento, portanto, não pode haver um valor exato para T_g (EBNESAJJAD, 2016).

Já a temperatura de fusão cristalina (T_m), representa o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido). Esta transição só ocorre na fase cristalina, portanto, só tem sentido se aplicada para polímeros semicristalinos (CANEVAROLO, 2002).

2.1.3.1.2 Comportamento do Fluxo do Material Fundido

O comportamento do fluxo do material fundido afeta significativamente a qualidade das peças produzidas via manufatura aditiva pelo método FDM, que depende não apenas do gradiente de pressão, sua velocidade e gradientes de temperatura, mas também das características intrínsecas do polímero, como massa molar, distribuição de massa molar, além de propriedades físicas como a temperatura de fusão (RAMANATH et al., 2008). Em geral, as modelagens dos processos de impressão 3D via método FDM consideram o fluxo incompressível do fluido. As equações diferenciais que descrevem a dinâmica dos fluidos são derivadas das seguintes leis fundamentais: Conservação de massa, conservação do momento linear e conservação de energia (WHITE, 1991).

a) Conservação de massa

Tomando como base o princípio da equação da continuidade (JONES, 2002), conforme indicado na Equação 1, tem-se que:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho(\nabla \cdot u) = 0 \quad (1)$$

Onde ρ é a densidade e u é o campo de velocidade, representando a conservação de massa. Para a condição de fluido incompressível, conforme indicado na Equação 2, onde a densidade permanece constante no tempo:

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (2)$$

O que significa que o campo de velocidade de um fluxo incompressível deve estar livre de divergências, o que é conhecido como restrição livre de divergência. Dessa forma, sendo o fluxo volumétrico constante, e dado pela Equação 3:

$$\emptyset = A \cdot v \quad (3)$$

Onde $\emptyset$ é o fluxo volumétrico, A é a área da secção transversal e v é a velocidade paralela ao vetor área. Para a condição onde fluxo volumétrico é constante, pode-se aplicar a Equação 4:

$$A_1 \cdot v_1 = A_2 \cdot v_2 \quad (4)$$

Considerando uma estricção do diâmetro do filamento de 1,75 mm para 0,4 mm durante a deposição de material e utilizando-se a relação da área do círculo onde $A = \pi r^2$, em que r é o raio da secção da entrada do filamento na extrusora ou o raio da saída do filamento no funil, é possível notar que durante o processo de extrusão a velocidade de deposição de filamento fundido é aproximadamente 19 vezes maior à velocidade de entrada do filamento na extrusora.

b) Conservação do momento linear

Além da conservação de massa, pode-se destacar a conservação do momento linear durante o processo de impressão. A equação para a conservação do momento linear também é conhecida como equação de *Navier-Stokes* (WHITE, 1991), conforme indicado na Equação 5:

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \tau + \rho f = 0 \quad (5)$$

Onde ρ , τ e f denotam a pressão, o tensor estresse viscoso e a força externa respectivamente. Temos que para o caso onde o escoamento é incompressível, o tensor de estresse viscoso é dado na Equação 6, visto que a densidade permanece constante conforme indicado na Equação 2:

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (6)$$

Onde x_{ij} denotam direções de coordenadas mutuamente perpendiculares e μ é a viscosidade dinâmica.

Considerando esta simplificação, juntamente com a consideração da viscosidade sendo constante e dividindo a equação pela densidade, é obtida a seguinte forma da equação de Navier-Stokes, conforme indicado na Equação 7:

$$u_t + (\nabla \cdot u) u = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \eta \Delta u + f \quad (7)$$

Onde u_t denota a primeira derivada parcial em relação ao tempo e η é a viscosidade cinemática. A viscosidade em polímeros depende da temperatura. Para a maioria dos sistemas poliméricos $\eta(T)$ é bem representado por uma equação empírica conhecida como Lei de Vogel-Fulcher, conforme indicada pela Equação 8:

$$\eta(T) = B \cdot e^{\left(\frac{T_A}{T-T_V}\right)} \quad (8)$$

Onde B é uma constante, T_A é a temperatura de ativação e T_V é a temperatura de Vogel, conforme presente na literatura (JONES, 2002).

c) Conservação da energia

A conservação de energia pode ser descrita de várias formas, uma delas é a configuração da Equação 9, conforme presente na literatura (WHITE, 1991):

$$\rho \left[\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot (hu) \right] = -\frac{Dp}{Dt} + \nabla \cdot (k \nabla T) + \Phi \quad (9)$$

Onde h é a entalpia específica, T é a temperatura absoluta e Φ é a função de dissipação que representa o trabalho realizado contra as forças viscosas, que é irreversivelmente convertido em energia interna.

A conservação de energia dada pela Equação 9 pode ser simplificada considerando o fato de que a densidade é constante para escoamentos incompressíveis e obtêm-se a Equação 10, quando se aplica a relação $dh = c_p dT$.

$$\rho c_p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + (u \cdot \nabla) T \right] = k \nabla^2 T + \Phi \quad (10)$$

Para fluxos incompressíveis, a equação de energia é desacoplada das outras duas equações. Portanto, pode-se primeiro resolver a continuidade e as equações de Navier-Stokes para encontrar a velocidade desconhecida e a distribuição de pressão sem saber a temperatura. Depois de encontrar o campo de velocidade, a equação de energia pode ser resolvida por si mesma para encontrar a distribuição de temperatura. Neste modelo, as equações são, no entanto, acopladas porquê de acordo com a Equação 8, a viscosidade depende da temperatura. Portanto, há um requisito para resolvê-los simultaneamente.

2.1.3.2 Análise de Parâmetros

Existe uma gama de fatores que impactam no desempenho e nas propriedades das peças produzidas via manufatura aditiva. Duas categorias de parâmetros que impactam diretamente em tais propriedades podem ser destacadas: processo e equipamento.

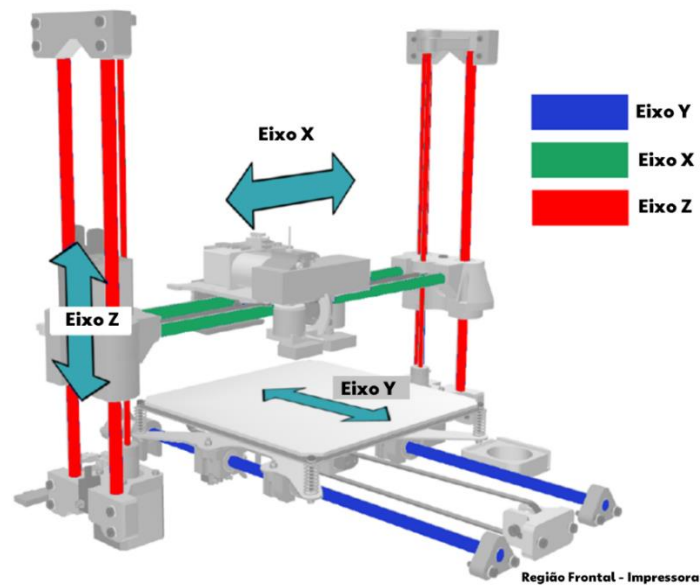
2.1.3.2.1 Parâmetros do Processo

Os parâmetros do processo dizem respeito às configurações adotadas durante a preparação da peça via software. É possível configurar uma série de preferências a fim de garantir objetivos específicos. Ao fabricar uma peça usando manufatura aditiva, leva-se em consideração três dimensões diferentes para cada peça com base no movimento dos eixos: X, Y e Z. Em geral, as impressoras 3D seguem o seguinte padrão:

- Eixo X: Responsável pelo deslocamento horizontal da extrusora;
- Eixo Y: Responsável pelo deslocamento da mesa aquecida;
- Eixo Z: Responsável pelo deslocamento vertical da extrusora;

Na Figura 8 é possível verificar o posicionamento dos eixos mencionados anteriormente.

Figura 8 - Esquemático dos eixos existentes em um equipamento de impressão 3D.

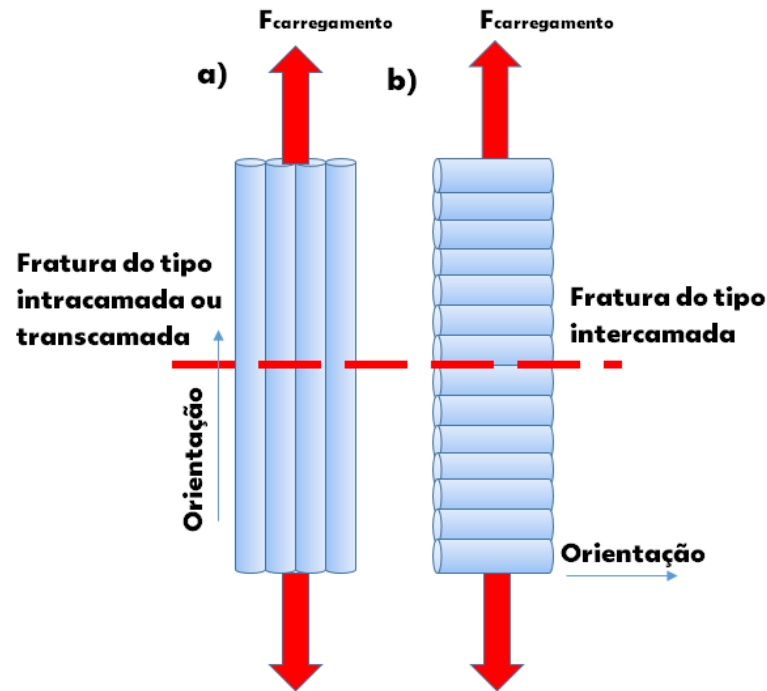


Fonte: Adaptado de Prototype Hubs (2019).

a) Orientação da Impressão (*Printing orientation*)

De forma similar a manufatura por conformação, assim como para o caso da moldagem por injeção, as peças produzidas via manufatura aditiva também apresentam um caráter anisotrópico, principalmente no que diz respeito à coesão intermolecular. A partir de ensaio mecânico de tração, alguns estudos conseguiram analisar a dependência do limite de tensão de escoamento, para diferentes orientações de impressão e verificaram que a resistência à tração das peças impressas em 3D em FDM torna-se ótima se as camadas da peça estiverem totalmente orientadas ao longo da direção da tensão de carregamento (LIU et al., 2019; WANG et al., 2020; ERYILDIZ, 2021) conforme exemplificado na Figura 9 a).

Figura 9 - Mecanismo de falha de tração em (a) orientação plana (Plano XY), (b) orientação no eixo Z.



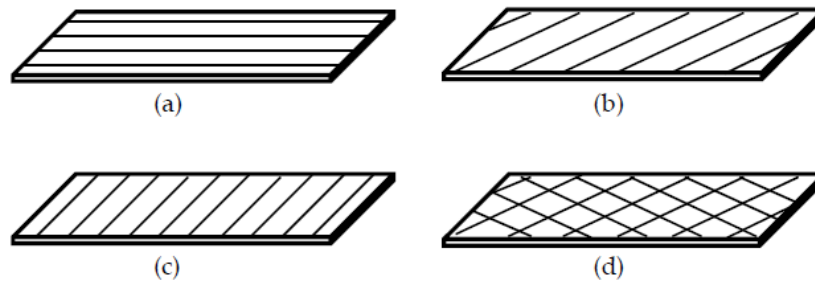
Fonte: Adaptado de Eryildiz (2021).

Conforme mostrado na Figura 9 a), as peças que podem suportar tensões em níveis mais altos, são as peças orientadas ao longo da direção da tensão de carregamento, nesse tipo de situação, a falha se dá no modelo de intracamada. E, como mostrado na Figura 9 b), o modo de fratura de peças com orientação de construção ao longo do eixo Z, difere da orientação de construção plana (Plano XY). Dessa forma, existem dois tipos de modos de fraturas nas peças impressas em 3D via método FDM. A resistência à fratura intercamada depende principalmente da resistência de união entre as camadas impressas, e a fratura intracamada depende principalmente da resistência do material extrudado (WANG et al., 2020). De fato, a quando a direção de carregamento é perpendicular ao sentido das camadas extrudadas, a ligação entre duas camadas consecutivas é mais fraca, permitindo com que uma fratura intercamada ocorra com mais facilidade durante o ensaio de tração (ES-SAID et al., 2000; CORAPI et al., 2019; LIU et al., 2019; PATADIYA et al., 2020).

Idealmente, o projeto de peças impressas exige um bom conhecimento sobre os carregamentos que serão aplicadas nas mesmas. Diante do cenário de aplicação de múltiplos esforços e visando não projetar uma peça onde determinado esforço

possa ser perpendicular ao sentido das camadas, uma das técnicas que vêm sendo empregadas é o de alternância de $+45^\circ/-45^\circ$ entre as camadas (ZIEMANN; SHARMA; ZIEMANN, 2012), conforme indicado na Figura 10 (d). Conforme ilustrado pela Figura 10, é possível ter sentidos de preenchimento a 0° (a), 45° (b), 90° (c) e $+45^\circ/-45^\circ$ (d).

Figura 10 - Possibilidades de orientações das camadas durante o processo de impressão.



Fonte: Ziemann; Sharma; Ziemann (2012).

b) Espessura da Camada (*Layer Thickness*)

A espessura da camada na impressão 3D é uma medida da altura da camada de cada adição sucessiva de material no processo de manufatura aditiva ou de impressão 3D no qual as camadas são empilhadas. Trata-se de uma das características técnicas fundamentais de toda impressora 3D; a altura da camada é essencialmente a resolução vertical do eixo z.

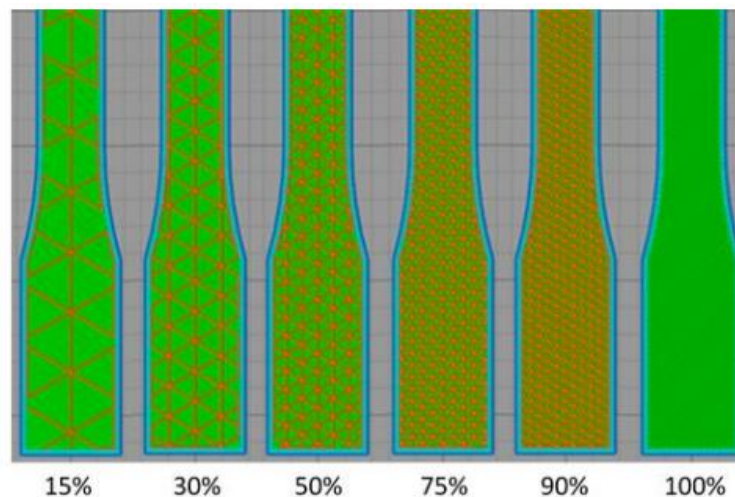
Alguns estudos relatam que amostras padronizadas com espessura de camada variável fabricadas através de Impressoras 3D do tipo FDM, apresentam diferença nas propriedades mecânicas quando comparadas com a amostra preparada pelo método de moldagem por injeção padrão. Os resultados mostram que a resistência à tração, resistência ao impacto e a dureza foram maiores para as amostras produzidas pelo método de moldagem por injeção. Além disso, entre as amostras impressas em 3D, as propriedades eram melhores com espessuras de camada menores. Com o aumento da espessura da camada, houve efeito negativo nas propriedades mecânicas conforme a resistência à tração, a resistência ao impacto e a dureza diminuíram (SHUBHAM, P.; SIKIDAR, A.; CHAND, T., 2016).

c) Preenchimento (*Infill*)

Diferentemente de outros processos de manufatura, na impressão 3D é possível selecionar o preenchimento desejado para a peça, algo que não é alcançável no processo de moldagem por injeção, visto que o material injetado tende a ocupar todo o espaço da cavidade de molde. A grande vantagem de controlar esse parâmetro é que, a depender da aplicação da peça, o usuário pode economizar material e tempo controlando tais parâmetros. Por exemplo, muitas vezes, nas primeiras etapas de desenvolvimento de produtos, os engenheiros e designers envolvidos no projeto podem validar o conceito da peça sem preenchimento, apenas para testes dimensionais e ergonômicos. À medida que se deseja aplicar carga ou testar interferência entre peças, o usuário pode optar por configurações de preenchimento maiores (ALVAREZ; LAGOS; AIZPUN, 2016).

É possível visualizar as comparações entre peças com diferentes preenchimentos na Figura 11, as partes em amarelo representam o material preenchido e o fundo em verde representa a primeira camada da peça, essa é sempre preenchida.

Figura 11 - Comparação de preenchimento entre componentes na preparação da impressão no Slicer.



Fonte: Adaptado de Johnson; French (2018).

No que diz respeito às propriedades mecânicas, dois estudos compararam a correlação do percentual de preenchimento com o limite de resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto, e observaram que os corpos de prova

com 100% de preenchimento apresentaram melhor desempenho (ALVAREZ; LAGOS; AIZPUN, 2016; JOHNSON; FRENCH, 2018).

2.1.3.2.2 Parâmetros do Equipamento

a) Diâmetro do bico extrusor

O diâmetro do bico é um dos fatores que impactam diretamente no processo de manufatura aditiva do tipo FDM. Trata-se de um parâmetro que é possível de ser ajustado através da troca de peças do bico extrusor, uma vez que existem bicos de diferentes diâmetros, como mostrado na Figura 12. Muitas das impressoras 3D do tipo FDM já contam com um conjunto de bicos apropriados e passíveis de modificação a depender da aplicação desejada.

Figura 12 - Conjunto de bicos com diferentes diâmetros.



Fonte: Adaptado de Seah (2020).

Os diâmetros dos bicos afetam muitos aspectos da impressão, destacando-se a precisão (altura de camada/resolução mínima da peça) e a velocidade (SUKINDAR et al., 2016). Em geral, os processos de impressão buscam equilibrar velocidade e precisão de manufatura das peças.

O mercado costuma recomendar bicos com diâmetros de 0,4 mm, sendo o valor mais comum presente nas especificações recomendadas nas configurações-padrão das máquinas (SUKINDAR et al., 2016). Algumas características de impressão podem ser observadas em relação ao diâmetro do bico (ϕ), conforme abaixo:

- $\phi > 0,4\text{mm}$:
 - Menor tempo de impressão;
 - Menor frequência de manutenção (Entupimento, limpeza ou reposição do bico;
- $\phi < 0,4\text{mm}$:
 - Maiores tempos de impressão;
 - Maior frequência de manutenção, principalmente devido ao entupimento;
 - Maior resolução e qualidade da peça impressa;

Entretanto, alguns estudos revelam que o diâmetro com as melhores condições de equilíbrio entre precisão, velocidade de impressão e erro geométrico é o de 0,3 mm. (SUKINDAR et al. 2016; TRIYONO et al. 2020)

SUKINDAR et al. 2016, demonstraram que diâmetro do bico é um dos fatores que afeta a queda de pressão ao longo do extrusora. Utilizando-se de uma impressora 3D de código aberto e o material sendo o poliláctico (PLA), o estudo enfatizou a importância do diâmetro em termos de precisão e tempo de extrusão. Sugerindo ser o bico de 0,3 mm de diâmetro o ideal para extrusão e obtenção dos menores erros geométricos.

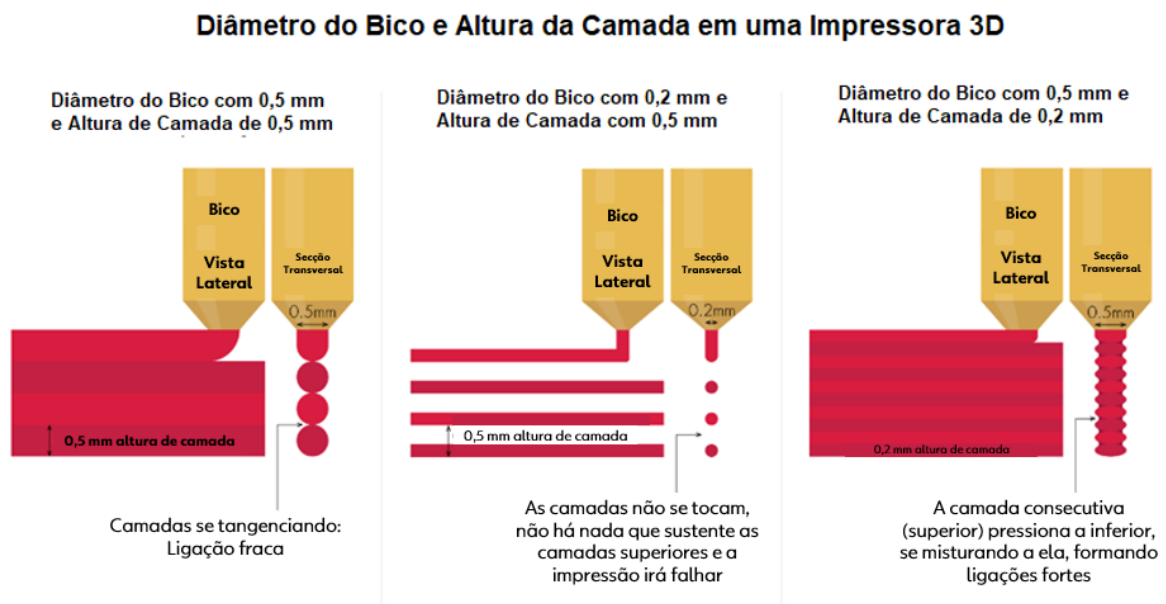
Outra abordagem presente na literatura é o trabalho de Triyono et al. (2020), que enfoca o efeito do diâmetro do bico em termos de queda de pressão, erro geométrico e tempo de extrusão. Utilizando-se do PLA como material, através de uma abordagem computacional via Análise de Elementos Finitos (FEA), o estudo manipulou os valores do diâmetro do bico, e conseguiu observar a queda de pressão ao longo da extrusora. O erro geométrico e o tempo de impressão também foram calculados usando diferentes diâmetros de bocal. A análise mostrou que o diâmetro do bico afeta significativamente a queda de pressão ao longo da extrusora, o que influencia na largura da camada, afetando assim a qualidade do acabamento do produto. Os resultados da análise demonstram que um diâmetro de bico de 0,2 mm contribui para a maior queda de pressão e concluiu também que um diâmetro de

bico de 0,3 mm representa a dimensão mais apropriada para extrusão de material PLA.

A escolha do diâmetro do bico de impressão está também diretamente associada ao distanciamento adotado entre as camadas a fim de se obter uma boa relação de adesão entre camadas e consequentemente, melhores propriedades mecânicas.

Considerando que h é a altura entre camadas e ϕ o diâmetro dos bicos, é possível relatar alguns cenários comparativos conforme presente na Figura 13:

Figura 13 - Comparações entre o diâmetro do bico da extrusora e a altura da camada.



Fonte: Adaptado de Karwedsky (2015).

- $h = \phi$

Para o cenário onde o diâmetro do bico da extrusora e a altura da camada são numericamente iguais, tem-se que as camadas praticamente se tangenciam e “teoricamente” a intersecção entre duas camadas consecutivas resume-se a um segmento de reta. Fazendo com que não haja amassamento entre as camadas, mas que a força de adesão entre elas seja muito baixa.

- $h > \phi$

Já para o caso em que a altura de camada é superior em que o diâmetro do bico, durante o processo de impressão, as camadas não vão se tocar, e não haverá nenhuma interface de contato entre eles ou camada de suporte, fazendo com que a impressão falhe.

- $h < \phi$

Por fim, o cenário adequado acontece quando a altura de camada é inferior ao diâmetro do bico, fazendo com que a cada novo passo na altura da peça, a camada superior seja impressa realizando pressão sobre a camada inferior e que haja mistura entre elas, formando-se uma forte ligação entre as camadas.

2.2 POLÍMEROS

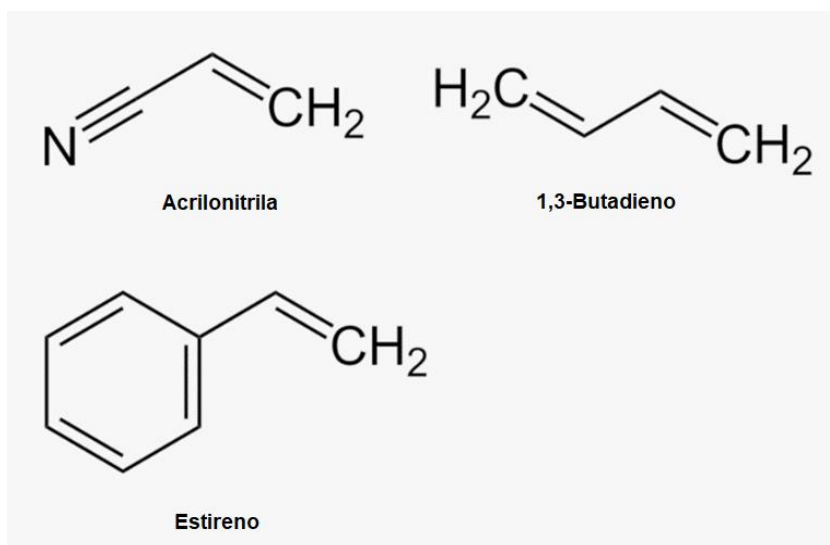
Polímeros são materiais formados por macromoléculas constituídas por unidades de repetição (meros). Os meros são originados a partir de um ou mais monômeros (CANEVAROLO, 2002). A palavra “polímero” foi introduzida pelo químico sueco J. J. Berzelius. Ele considerou, por exemplo, o benzeno (C_6H_6) como um polímero de etino (C_2H_2) (JESSEN, 2008). Existem polímeros naturais e sintéticos. Os polímeros naturais são amidos, látex, celulose e proteínas. Como exemplo de polímeros sintetizados pelo homem podem ser mencionados os poliésteres ou poliamidas (Nylon®), além de outros menos conhecidos, como os usados para aplicações médicas em órgãos, suturas degradáveis, entre outros (CARRAHER JUNIOR, 2003; FELDMAN, 2008). A aplicação dos polímeros em técnicas de manufatura aditiva tem se tornado cada vez mais intensa, principalmente na técnica FDM. Podemos destacar principalmente o uso do polilático (PLA) e do acrilonitrila butadieno estireno (ABS) na técnica de modelagem por deposição do fundido. Esses dois polímeros ganham destaque pela facilidade de uso, simplicidade de configuração da máquina e pelo custo de ambos os materiais. No que diz respeito ao custo, o ABS e o PLA normalmente têm custos semelhantes. O ABS tem propriedades mecânicas superiores, mas é mais difícil de imprimir em comparação com o PLA. De forma resumida, o PLA é ideal para impressões 3D onde a estética é importante, devido à sua temperatura de impressão mais baixa, é mais fácil de imprimir e, portanto, mais adequado para peças com detalhes finos. Já o ABS é mais adequado para aplicações onde são necessárias resistência, ductilidade,

usinabilidade e estabilidade térmica (LAY et al., 2019). Dentre as possibilidades de uso do PLA ou do ABS, optou-se pelo ABS, devido ao seu potencial em aplicações práticas após o desenvolvimento do material compósito com o polipirrol recoberto.

2.2.1 Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS)

Trata-se de um copolímero ternário constituído de unidades de repetição da acrilonitrila, do butadieno e do estireno. A Figura 14 exibe as unidades de repetição que formam o ABS. O conteúdo relativo dos três monômeros pode ser alterado arbitrariamente para fazer várias resinas.

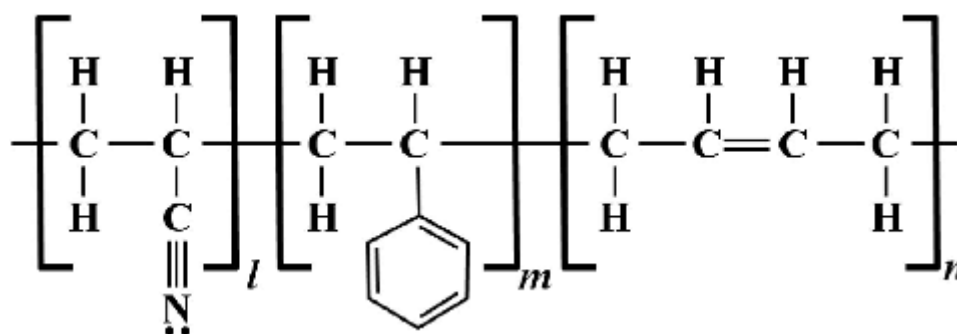
Figura 14 - Monômeros da formulação do ABS.



Fonte: Adaptado de Irina; Sushil; Timo (2018).

O ABS tem as propriedades comuns de três componentes: o monômero acrilonitrila torna-o resistente à corrosão química e ao calor e possui uma certa dureza superficial; o butadieno confere alta elasticidade e tenacidade; o estireno faz com que tenha as características de moldagem termoplástica e melhora as propriedades elétricas (MODI; PRAKASH, 2019). Dessa forma, combinando-se os três monômeros obtêm-se a estrutura química do ABS conforme exibido na Figura 15.

Figura 15: Estrutura química do ABS.



Fonte: Adaptado de Okada et al. (2016).

O ABS é um material com fácil acesso às matérias-primas, que apresenta bom desempenho, baixo preço e uma ampla gama de utilizações e tem sido amplamente utilizado nas indústrias de manufatura, eletricidade, têxtil, automotiva, aeronáutica, naval e química (YANG et al, 2020). Há uma gama de possibilidades de uso do ABS no mundo em termos de eletrodomésticos, elétricos e eletrônicos, automotivos. No campo de eletrodomésticos, o ABS é utilizado para muitas aplicações. Por exemplo, no revestimento de geladeiras. Os graus de extrusão de ABS foram criados para atender aos requisitos específicos para esta aplicação e outras. Outra aplicação é no mercado de tubos de esgoto, caixas moldadas por injeção e condutores elétricos subterrâneos. Além disso, no campo automotivo, o ABS tem sido utilizado tanto no interior quanto no exterior dos automóveis. No interior dos automóveis é aplicado em peças da porta, consoles e painéis de instrumentos, enquanto que no exterior, é adequado para a produção de carcaças de espelhos, grade dianteira do radiador e carcaças de faróis (NOVAKOVA-MARCINCINOVA; NOVAK-MARCINCIN, 2013; SY, 2015).

Além das aplicações convencionais citadas anteriormente, o ABS tem sido cada vez mais utilizado no desenvolvimento de compósitos condutores ou estruturas, em geral, associando-se o ABS com outros polímeros condutores. Destacam-se estudos em que a associação acontece através de aplicações de revestimento do ABS com polímeros condutores (PATIL et al., 2001; ALMEIDA et al., 2020) ou no desenvolvimento de novos materiais onde o ABS é processado com nanocompósitos de grafeno (AILIN et al., 2019). Dessa forma, a associação do ABS com polímeros condutores tem se mostrado cada vez mais promissora.

2.2.2 Polímeros Condutores

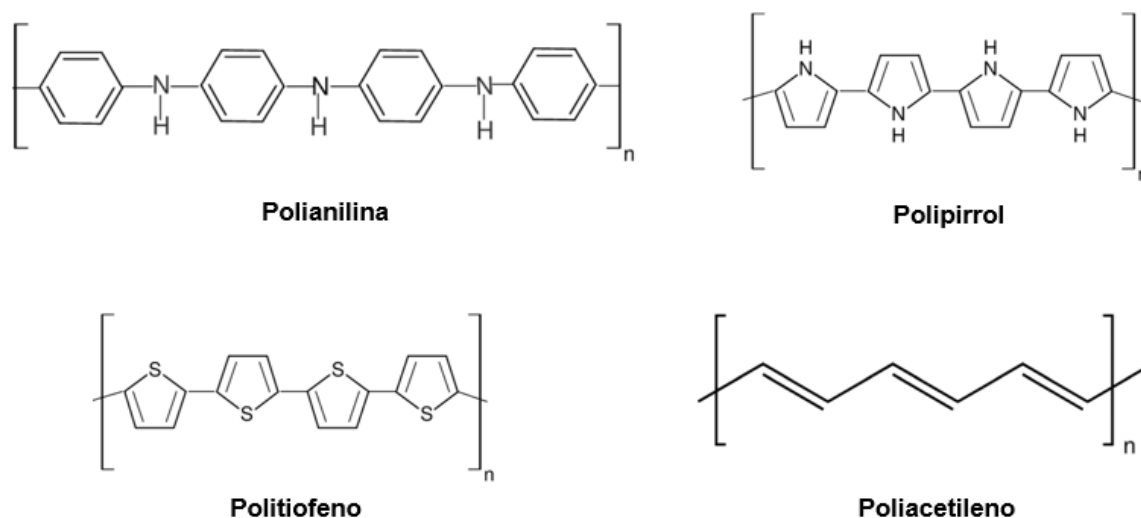
Polímeros condutores são reconhecidos como uma classe de materiais orgânicos com propriedades elétricas e ópticas únicas semelhantes aos de semicondutores e metais inorgânicos (BALEG et al, 2019). Os polímeros condutores podem ser sintetizados usando abordagens simples, versáteis e econômicas. Eles podem ser prontamente montados em estruturas supramoleculares com recursos multifuncionais usando processos simples de eletropolimerização (NEZAKATI et al., 2018).

Desde sua descoberta, eles têm chamado a atenção de pesquisadores que atuam em aplicações tecnológicas de ponta, como transistores de filmes finos (EUN et. Al, 2021), diodos emissores de luz (NAYAK; CHOUDHARY,2021), resistência a corrosão (ATES, 2016), blindagem eletromagnética (WANG et al., 2020), desenvolvimento de sensores (WANG, 2020), eletrônica molecular (JOUNG et al., 2010), supercapacitores (MENG et al., 2017), dispositivos eletrocromáticos (BROOKE et al., 2017) e outras tecnologias (HALL, 2003; SWAGER, 2017; IBANEZ et al., 2018). A Figura 16 exibe a estrutura química de alguns dos principais polímeros condutores.

O polipirrol é dos polímeros condutores mais notáveis e é bastante utilizado em aplicações como supercapacitor (ALCARAZ-ESPINOZA; MELO; OLIVEIRA, 2017), como removedor de corante e metais pesados (ROCHA et al., 2020; REIS et al., 2021) e como sensor de umidade (AGUIAR et al., 2021). A polianilina é bastante utilizada em aplicações bioquímicas, como em remediação e na remoção de corantes (ALCARAZ-ESPINOZA et al., 2015; CHÁVEZ-GUAJARDO, 2015). A polianilina também é aplicada como nanocompósito na extração do DNA plasmidal (MACIEL et al., 2018; MACIEL et al., 2019) e em sensores impedimétricos para genomas e toxinas bacterianas (SILVA et al., 2014; GARCIA et al, 2016). No que diz respeito ao politiofeno, o mesmo tem sido bastante utilizado na preparação de baterias de íon de lítio de alto desempenho para aplicações de armazenamento de energia sustentável e no desenvolvimento compósitos poliméricos condutores (BOBADE, 2011; LYU et al., 2017). O poliacetileno não possui aplicações comerciais, mas sua descoberta como um polímero orgânico condutor levou a muitos desenvolvimentos na área ciência dos materiais, principalmente no que tange o campo da eletrônica molecular. Dentre as possibilidades de uso de diferentes

polímeros condutores para ampliação da linha de pesquisa, o trabalho aqui desenvolvido teve foco no estudo do polipirrol (PPI) e sua interação com o ABS.

Figura 16 - Estrutura química dos principais polímeros condutores.



Fonte: O autor (2021).

2.2.3 Polipirrol (PPI)

A primeira produção bem-sucedida de um polímero orgânico com características condutivas significativas foi relatada em 1963 por Donald Weiss e alguns colegas de trabalho na Austrália na condução de polipirrol (BOLTO; MCNEIL; WEISS, 1963; BOLTO; WEISS, 1963; WEISS et al., 1963). Em contraste, a literatura moderna sobre polipirrol geralmente aponta para o trabalho posterior de Diaz e colegas de trabalho em 1979 (DIAZ; KANAZAWA; GARDINI, 1979) ao apresentar os primeiros estudos do material (STREET; WYNNE, 1982; CURRAN; GRIMSHAW; PEREIRA, 1991; TOSHIMA; HARA, 1995), o que apoia ainda mais a visão de que a história dos polímeros condutores começa com o poliacetileno e que outros membros da família de polímeros conjugados seguiram depois. De fato, a história do polipirrol não começa realmente com o trabalho de Weiss e remonta ainda mais a 1915, com o trabalho sobre um precipitado negro denominado *pyrrole black* por Angelo Angeli (ANGELI, 1916; ANGELI; LUTRI, 1921; GARDINI, 1973; RASMUSSEN, 2015).

Nas décadas de 1980 e 1990, muitos estudos foram realizados para sintetizar o polipirrol (PPI) por meio de polimerização química. Basicamente, esses PPI foram preparados por oxidação do monômero com todos os tipos de oxidantes químicos. Por exemplo, $FeCl_3$ (aquoso ou anidro) e outros sais de Ferro (III) são frequentemente usados como oxidantes (KUCHARSKI et al., 1986; MACHIDA; MIYATA; TECHAGUMPUCH, 1989; TAN et al., 1990; THIÉBLEMONT et al., 1993; ZHANG et al., 2006).

Até hoje o método de polimerização química ainda é utilizado amplamente em diferentes estudos presentes na literatura na última década (FULARI; THOMBARE; KADAM, 2013; WEN et al, 2017; RAHAMAN et al., 2018). Alguns estudos já realizaram análises comparativas do processo de Polimerização do Polipirrol através do uso de dois agentes oxidantes distintos, como o cloreto férrico ($FeCl_3$) e o persulfato de amônio (APS), através de análises térmicas, morfológicas, mecânicas e elétricas (YUSSUF et al, 2018; LEE; PARK, 2019). Além de análises comparativas de caracterização, o polipirrol tem sido utilizado em diferentes aplicações práticas como no campo de eletrônica, por meio do desenvolvimento de fitas flexíveis aplicáveis como supercapacitores (YAVUZ; OZDEMIR; ZENGİN, 2020) ou no desenvolvimento de eletrodos para armazenamento de cargas utilizando-se impressão 3D (RUIZHE, 2020).

Outros estudos têm investigado o potencial do polipirrol no campo de sensoriamento de gases e de umidade (SHAOQING et al., 2016; AGUIAR et al., 2021) e também em aplicações biomédicas para regeneração de lesões corporais e transporte de drogas pelo corpo humano (VIJAYAVENKATARAMAN et al., 2019; LAWRENCE; SÉGUIN; PRICE, 2021).

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Em geral, são técnicas aplicadas para caracterizar as amostras por meio de suas propriedades químicas, ópticas, superficiais, elétricas e mecânicas.

2.3.1 Ângulo de Contato

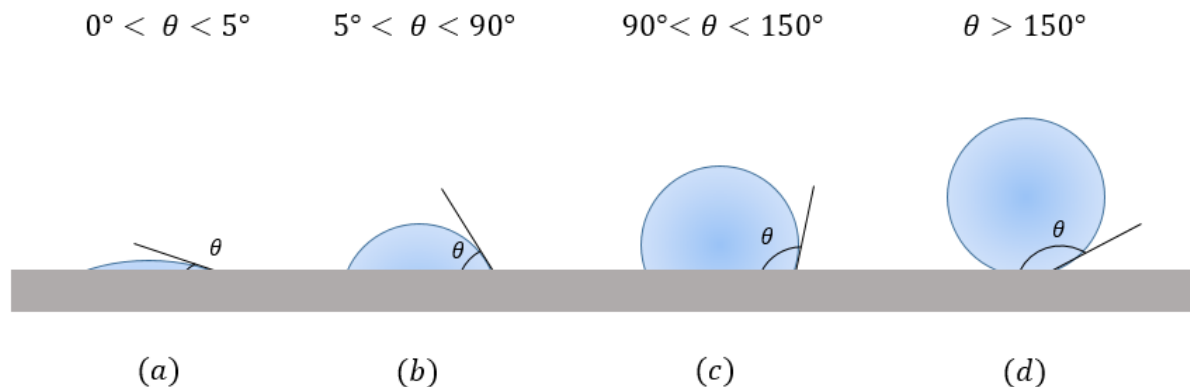
O ângulo de contato é um dos métodos mais difundidos para mensurar o grau de molhabilidade da superfície de determinado material, o que indica o grau de quando um sólido e um líquido interagem. A molhabilidade da superfície é uma propriedade importante relacionada à energia livre da superfície (WENZEL, 1936; CASSIE; BAXTER, 1944).

O formato de uma gota é determinado pela tensão superficial do líquido, onde cada molécula é puxada com a mesma força em todas as direções pelas suas respectivas moléculas vizinhas, obtendo um valor líquido igual a zero.

Quando uma gota se encontra suspensa no ar, ela tende a adquirir um formato esférico. Isso decorre do fato de que a esfera é o sólido que possui a menor razão área superficial / volume. Entretanto, para as moléculas que se encontram em contato direto com a superfície, estas não possuem moléculas vizinhas em todas as direções para poder proporcionar o equilíbrio de forças. Sendo assim, elas são puxadas para o interior da gota pelas moléculas vizinhas, originando uma pressão interna. Por consequência, o líquido contrai a sua área superficial para manter a menor energia livre de superfície (SNOEIJER; ANDREOTTI, 2008; YUAN; LEE, 2013).

A partir do ensaio de ângulo de contato é possível classificar a superfície com base no grau como a interação líquido-superfície acontece, podendo assim classificá-la como super hidrofílica, hidrofílica, hidrofóbica ou super-hidrofóbica, como pode ser observado na Figura 17.

Figura 17 - Representação de diferentes níveis de molhabilidade. Superfície super-hidrofílica (a), hidrofílica (b), hidrofóbica (c) e super-hidrofóbica (d).



Fonte: O autor (2021).

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

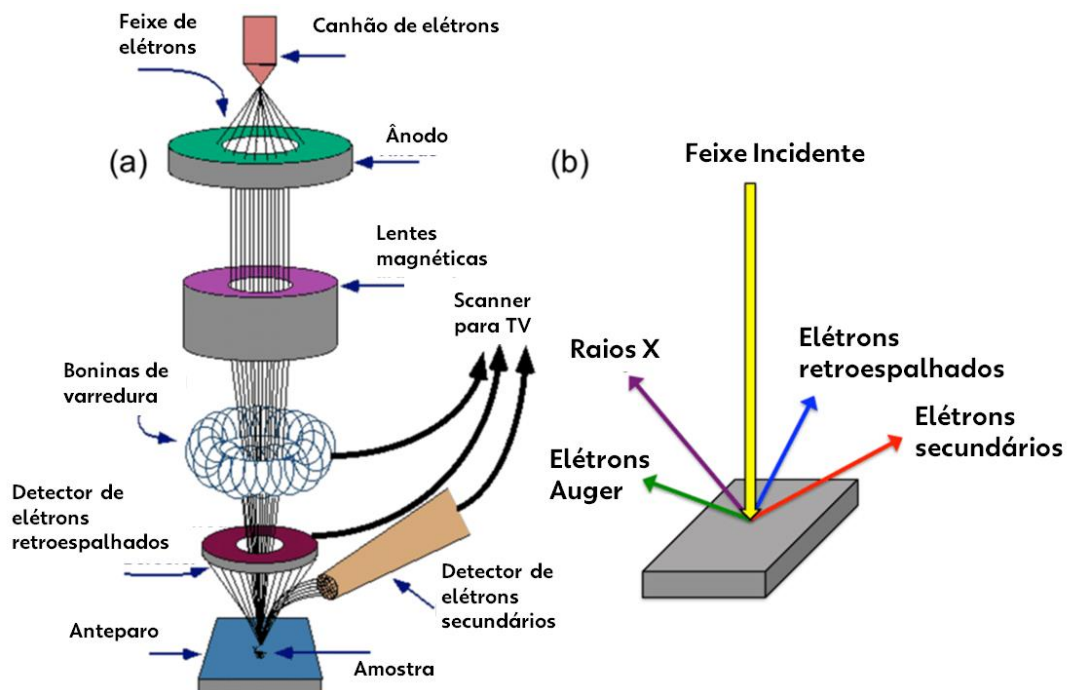
A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica de caracterização importante que é capaz de atingir imagens detalhadas com alta qualidade e resolução espacial. É amplamente empregada para observar fenômenos nas superfícies dos materiais. As amostras são expostas no MEV a um feixe de elétrons de alta energia e fornece informações sobre a morfologia, orientação de grãos e informações cristalográficas de um material. Por tudo isso, o MEV é uma ferramenta fundamental para caracterização dos materiais (AKHTAR et al., 2018). Diferentemente da Microscopia Eletrônica de Transmissão, onde o feixe incidente interage com a amostra enquanto a atravessa e por isso, a amostra deve ser suficientemente fina. No caso da técnica de MEV, não há restrições na espessura da amostra.

Esta característica do MEV está diretamente associada ao seu princípio físico que toma como base a incidência do feixe de elétrons. Conforme desenho esquemático da Figura 18 (b), tal feixe, quando colide com os átomos da amostra, sofre uma série de processos físicos que resultam na emissão de diversos componentes, tais como: Elétrons retro espalhados, elétrons secundários, elétrons Auger, raios-X característicos e contínuo; fônons, dentre outros (GOLDSTEIN et al., 2017).

Parte do feixe é refletido e posteriormente coletado por um detector, o sinal é convertido em elétrons retro espalhados (ERE). Alguns elétrons secundários são processados e traduzidos num conjunto de pixels exibidos em um monitor.

Devido as suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletromagnéticos e eletrostáticos, e por isso, são capazes de formar imagens. Logo, os elétrons possuem as características ideais necessárias a um microscópio com alta resolução. Devidos aos raios-X emitidos, para a composição elementar de determinada região na superfície, é possível identificar os elementos químicos presentes na amostra. A análise de MEV necessita da realização de um tratamento prévio nas amostras. Materiais isolantes, se fossem submetidos ao feixe primário do MEV, concentrariam cargas elétricas, o que provavelmente atuaria como espelho ao feixe, impedindo a formação da imagem. Desta forma, tais materiais precisam da deposição de uma camada condutora na superfície da amostra. Geralmente o processo de metalização da amostra acontece com ouro ou paládio.

Figura 18 - Desenho esquemático de uma coluna típica do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (a) e as interações amostra-feixe dentro de um MEV (b).



Fonte: Adaptado de Walock (2012)

2.3.3 Curvas de Corrente Vs Voltagem (I-V)

Outra técnica de caracterização, que diz respeito ao caráter elétrico dos materiais, é feita através da plotagem de curvas de corrente e voltagem. A partir delas é possível o estabelecimento dos seguintes parâmetros: condutividade (σ), resistividade (ρ) e resistência elétrica (R). Tais parâmetros são capazes de descrever o comportamento elétrico de determinado material. É válido notar que, dentre os parâmetros descritos anteriormente, apesar de resistividade e resistência elétrica representarem quantitativamente a dificuldade de movimento dos elétrons no material, a resistência depende da geometria do material, enquanto que a resistividade é uma propriedade intrínseca do material (FELIX, 2009).

A resistência elétrica geralmente é calculada com base na resistividade do material, no comprimento do material (L) e na área de secção transversal do mesmo (A), de forma analítica a partir da Equação 11:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} \quad (11)$$

É possível notar que a resistência elétrica depende, além da geometria do material, da resistividade. A resistividade pode ser calculada a partir da carga do elétron (q), do número de elétrons livres (n) e do número de poros (p) de um material, bem como suas mobilidades iônicas, μ_n e μ_p respectivamente.

Dessa forma, a resistividade é dada pela Equação 12:

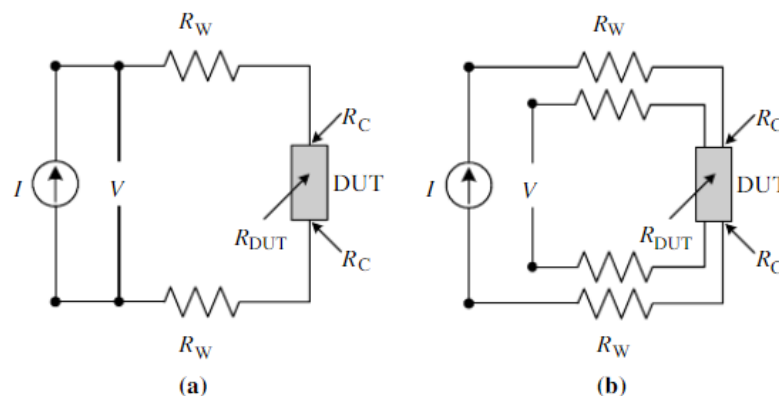
$$\rho = \frac{1}{q (n\mu_n + p\mu_p)} \quad (12)$$

Devido à complexidade de encontrar tais parâmetros para calcular a resistividade, faz-se necessário o uso de outra abordagem e de diferentes técnicas para que se determine as propriedades elétricas de um material (SCHRODER, 2006). É possível fazer o “caminho inverso”. Calculando-se primeiro a resistência elétrica experimental e por fim, obtendo-se a resistividade. Através da medição de corrente e tensão, é possível entender o comportamento resistivo do material.

A fim de se obter o valor da resistência experimentalmente, é possível a aplicação de duas técnicas: as medidas de duas pontas e as de quatro pontas. Em relação ao aparato instrumental, ambas as técnicas diferem apenas no número de contatos elétricos. De modo convencional, o método de dois pontos com “garras de jacaré” é o mais utilizado, contudo, se o valor da resistência for muito pequeno (na faixa de ohms ou inferior), então o método de quatro pontos fornece resultados mais precisos, eliminando o efeito da resistência de contato (BASHIR et al., 2011). Na Figura 19 é apresentado o circuito elétrico relativo às medidas de duas pontas (a) e de quatro pontas (b). Onde R_c é a resistência de contato, R_W é a resistência do fio, R_{DUT} é a resistência do dispositivo em teste, V é a tensão aplicada e I é a corrente no sistema.

Apesar do ensaio de quatro pontas possuir um aparato mais complexo, ele é mais recomendado para medir amostras bastante condutoras. Esta recomendação advém do fato que é possível eliminar a resistência de contato (R_c), a qual pode afetar consideravelmente a resposta (R_{DUT}), a partir do momento em que a voltagem e a corrente são medidas em circuitos separados (SCHRODER, 2006; RUNYAN, 1975).

Figura 19 - Esquêmatics dos circuitos elétricos das medidas de duas (a) e de quatro pontas (b).



Fonte: Adaptado de Schroder (2006).

2.3.4 Ensaio De Tração

O teste de tração é um ensaio destrutivo que fornece informações sobre a resistência à tração, resistência ao escoamento e ductilidade do material. Ele mede a força necessária para romper uma amostra metálica, compósita ou polimérica e a extensão na qual a amostra se estende até a ruptura. O teste de tração é geralmente na forma de tensão básica de acordo com padrões como ISO 527-4, ISO 527-5, ASTM D 638, ASTM D 3039 e ASTM C 297. Esses testes produzem diagramas tensão-deformação usados para determinar o módulo de tração dos materiais (SABA; JAWAID; SULTAN, 2019).

Para materiais poliméricos, o teste de tração normalmente segue os requisitos da ASTM D638. A resistência à carga de tração é uma característica importante para plásticos. Na verdade, essa propriedade é muitas vezes o principal fator que limita o uso de plásticos em aplicações de engenharia que serão expostas a uma gama de temperaturas (BALANI, 2015). Como outros materiais, os plásticos geralmente são especificados em um projeto por sua capacidade de suportar cargas de tensão.

2.3.5 Técnicas Eletroquímicas

A voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) são as principais técnicas utilizadas para se obter informações qualitativas de reações eletroquímicas que ocorrem em células eletroquímicas, oferecendo rápida localização de potenciais redox de espécies eletroativas. A transferência de carga entre um eletrodo e a espécie eletroativa presente em uma solução engloba uma reação de eletrodo (ANDRIENKO, 2008). Também chamada de eletrólise, essa reação implica alguns passos:

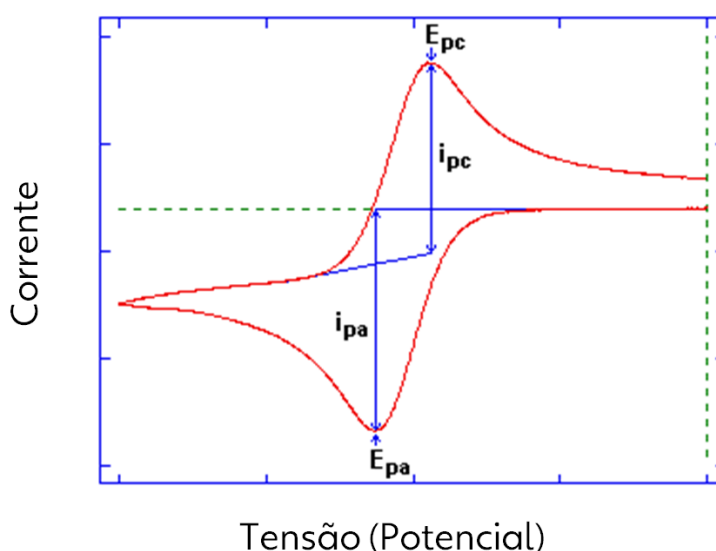
- O reagente (O) se move para a interface: transporte de massa;
- A transferência eletrônica pode ocorrer por meio do tunelamento mecânico quântico entre o eletrodo e o reagente que está próximo ao eletrodo (a distância de tunelamento se dá em menos de 2 nm);
- O produto (R) se afasta do eletrodo e permite que um novo reagente se ligue à superfície.

2.3.5.1 Voltametria Cíclica

Dentre as técnicas voltamétricas existentes, a voltametria cíclica é uma das mais utilizadas em várias áreas da química. Sua aplicação geralmente é centrada no estudo de processos redox, comportamento de reações e detecção de intermediários, sendo bastante utilizada para análises quantitativas (WANG, 2000; FARGHALY, HAMEED E ABU-NAWWAS, 2014). Além disso, ela permite coletar informações sobre a proporção de elétrons transferidos entre substâncias e eletrodos; estima a relativa área de superfície; avalia a falta de eletrólitos na interface eletrodo/isolante, além de determinar a natureza dos processos químicos em conjunto com a transferência de elétrons (BILAL, 2014; FARIDBOD, NOROUZI E GANJALI, 2015).

Quando há a aplicação de potencial de varredura ao eletrodo seguindo uma direção, pode-se denominar o procedimento de voltametria linear, e quando o potencial é aplicado em uma direção e retorna, é denotada como voltametria cíclica. Na Figura 20 é possível visualizar um exemplo de curva característica de um voltograma cíclico, onde E_{PC} e E_{PA} são os picos de potenciais catódicos e anódicos respectivamente e I_{PC} e I_{PA} são os picos de correntes catódicas e anódicas respectivamente.

Figura 20 - Um voltamograma cíclico típico que mostra os parâmetros de pico importantes.



Fonte: Adaptado de Basi Research Products (2018).

2.3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), também chamada método de impedância de corrente alternada tem experimentado o crescimento de sua popularidade nos últimos anos. Sua aplicação inicial envolvia a determinação da capacitância de dupla camada (DELAHAY, 1965) e na polarografia de corrente alternada (CA) (BAUER, 1959). Devido à impedância ser usualmente determinada em diferentes frequências ao invés de apenas uma, o nome “espectroscopia” de impedância é utilizado. Dessa forma, um espectro de impedância permite não apenas a caracterização de interfaces, superfícies e camadas, mas também a de membranas, bem como processos de difusão e troca em processos de eletrodo (ALASIA, 1999; LISDAT E SCHÄFER, 2008).

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica importante que se utiliza de um sinal de corrente alternada (CA) de baixa amplitude para testar as características de impedância de uma célula. O sinal CA é varrido em uma ampla faixa de frequências para gerar um espectro de impedância para a célula eletroquímica em teste.

O ensaio de EIE difere das técnicas de corrente contínua (CC) porque permite o estudo dos processos capacitivos, indutivos e de difusão que ocorrem na célula eletroquímica. A teoria por trás da técnica de EIE é mais complexa do que as técnicas de CC. O ensaio de EIE tem aplicações de longo alcance, incluindo revestimentos, baterias, células de combustível, sistemas fotovoltaicos, sensores e bioquímica.

Em adição com as aplicações já citadas, a EIE é uma poderosa ferramenta em relevantes campos de aplicação, como a cinética de cargas e regiões interfaciais, podendo ser aplicadas a biossensores eletroquímicos; transferência de carga de condutores iônicos; eletrodos semicondutores, estudo de processos de inibição da corrosão de eletrodos; investigação de revestimento de metais, bem como a caracterização de dispositivos de estado sólido (ALASIA, 1999; MACDONALD E JOHNSON, 2005; CHANG E PARK, 2010; SCHOLZ, 2010A; RAM ET AL., 2016).

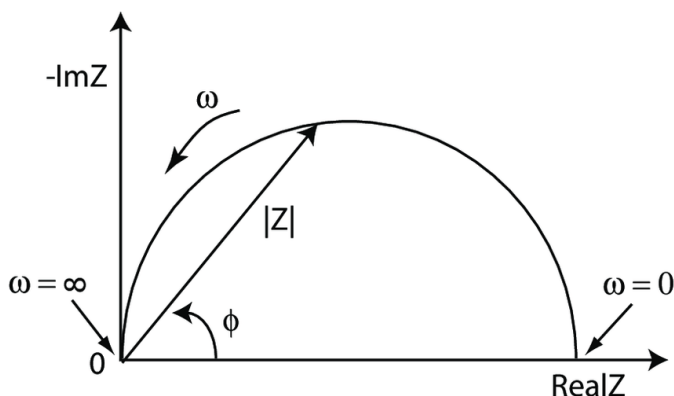
A impedância pode ser representada graficamente, recorrendo-se a relação de Euler a fim de expressar a dependência do ângulo de fase por meio de funções trigonométricas (BĂNICĂ, 2012; LVOVICH, 2014), tendo como resultado

A Equação 12 demonstra que a impedância é um valor complexo com os números real (Z_{re}) e imaginário (Z_{im}), que representam a projeção do módulo da impedância nos eixos de um sistema de coordenadas no plano cartesiano (CHANG E PARK, 2010; SCHOLZ, 2010B; KREYSA, OTA E SAVINELL, 2014).

$$Z = |Z| (\cos\phi + j \sin\phi) = Z_{re} + j Z_{im} \quad (12)$$

A impedância pode ser representada graficamente, recorrendo-se a relação de Euler a fim de expressar a dependência do ângulo de fase por meio de funções trigonométricas (BĂNICĂ, 2012; LVOVICH, 2014), tendo como resultado a curva exemplificada na Figura 21.

Figura 21 - Gráfico de Nyquist mostrando o vetor de impedância complexa $Z(\omega)$.



Fonte: Adaptado de Amrose (2008).

2.3.6 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho é um método utilizado para determinar as estruturas das moléculas com a absorção característica das moléculas de radiação infravermelha. A radiação infravermelha é uma onda eletromagnética. O intervalo do comprimento de onda característico da região do infravermelho é de 12.800 até 10 cm^{-1} e pode ser dividido em 3 regiões principais: infravermelho próximo, onde o comprimento de onda varia entre 12.800 e 4000 cm^{-1} , infravermelho médio, localizada no intervalo de 4000 e 200 cm^{-1} e infravermelho distante (50 ~ 10 cm^{-1}) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009).

O espectro infravermelho é o espectro vibracional molecular. Quando expostas à radiação infravermelha, as moléculas da amostra absorvem seletivamente a radiação de comprimentos de onda específicos que causam a mudança do momento dipolar das moléculas da amostra. Por consequência, os níveis de energia vibracional das moléculas da amostra são transferidos do estado fundamental para o estado excitado. A frequência do pico de absorção é determinada pela lacuna de energia vibracional. O número de picos de absorção está relacionado ao número de liberdade vibracional da molécula. A intensidade dos picos de absorção está relacionada à mudança do momento de dipolo e à possibilidade de transição dos níveis de energia. Portanto, ao analisar o espectro infravermelho, podem-se obter informações relevantes sobre a estrutura de uma molécula (Chemistry LibreTexts, 2020).

O princípio físico por trás da captação dos dados da espectroscopia de absorção no infravermelho varia de acordo com equipamento utilizado no teste. Podendo ser dada através de métodos dispersivos, de transmissão, de reflexão e utilizando a transformada de Fourier. Esta última consiste na combinação da análise da radiação detectada com o método matemático da transformada de Fourier. Em geral, a maioria dos equipamentos faz uso desse método matemático, devido às vantagens desta técnica, como por exemplo, aumento na sensibilidade e na velocidade da obtenção dos espectros (STUART, 2004).

3 METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste bloco, destaque-se detalhadamente os materiais e métodos utilizados para a fabricação das amostras impressas e do seu respectivo revestimento com o polipirrol.

3.1 MATERIAIS

O copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) (ABS – FI05) foi adquirido na 3D Fila (Brasil). O monômero pirrol (*Sigma-Aldrich*, EUA) foi previamente destilado sob vácuo e armazenado em ambiente refrigerado e escuro. Os agentes oxidantes persulfato de amônio (APS) e cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) foram adquiridos da *Sigma-Aldrich* (EUA) e Dinâmica (Brasil), respectivamente. Em todos os experimentos foi utilizada água deionizada, obtida através de um sistema de purificação (Millipore, EUA). O hidróxido de potássio (KOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4), cloreto de potássio (KCl) foram obtidos pela *Sigma-Aldrich* (Brasil). A água ultrapura que foi utilizada nos experimentos dos ensaios eletroquímicos foi obtida pelo sistema Millipore Milli-Q (EUA).

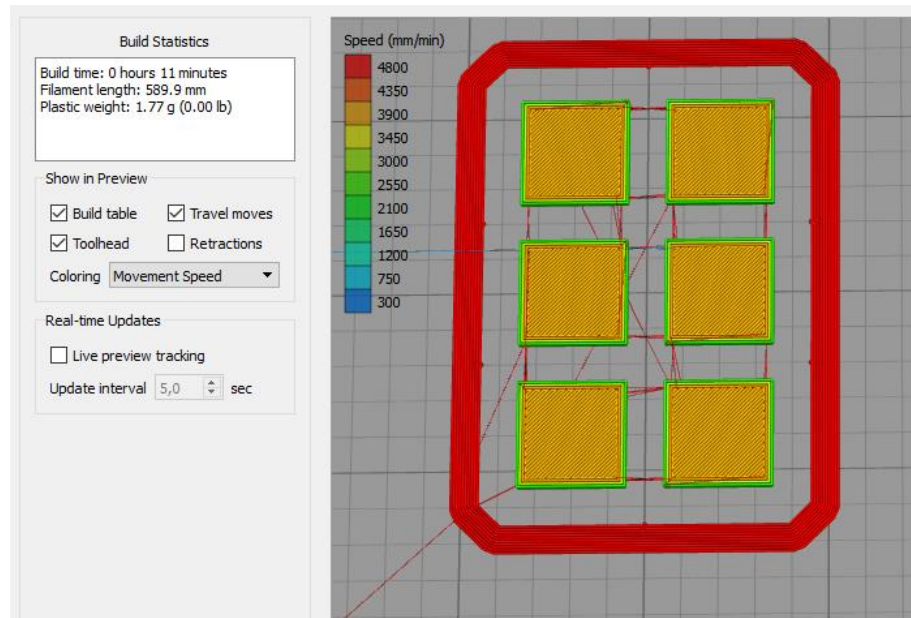
3.2 MODELAGEM DAS AMOSTRAS

As amostras foram modeladas no software *SolidWorks 2018* (*Dassault Systèmes, Vélizy-Villacoublay, France*), o objetivo era reproduzir uma amostra com espessura de 1 mm e área de 15 mm x 15 mm. A partir dos modelos construídos, os respectivos arquivos em extensão STL foram exportados para o software de fatiamento (*slicer*) *Simplify3D*, para a exportação da linguagem de máquina em *Código G*. Foi realizado um estudo de custos de manufatura das amostras, levando em consideração os custos associados à manufatura aditiva das amostras em ABS e os custos de materiais utilizados no recobrimento das amostras.

Para a produção das amostras, tomou-se como base os dados fornecidos pelo Software *Simplify 3D* (*Simplify 3D, Cincinnati, Ohio*). A grande vantagem dos softwares de fabricação digital é a praticidade de se conhecer os tempos de máquina e a quantidade de insumo que serão utilizados no processo, permitindo ao operador uma melhor programação do uso de máquina e controle da quantidade

apropriada de insumo. As amostras foram produzidas em blocos de 6 peças. Na Figura 22 é possível perceber as estimativas de tempo de impressão e quantidade de material que são fornecidas pelo software na etapa de configuração do processo.

Figura 22 – Captura de tela do Software *Simplify3D* calculando tempo e material durante impressão.



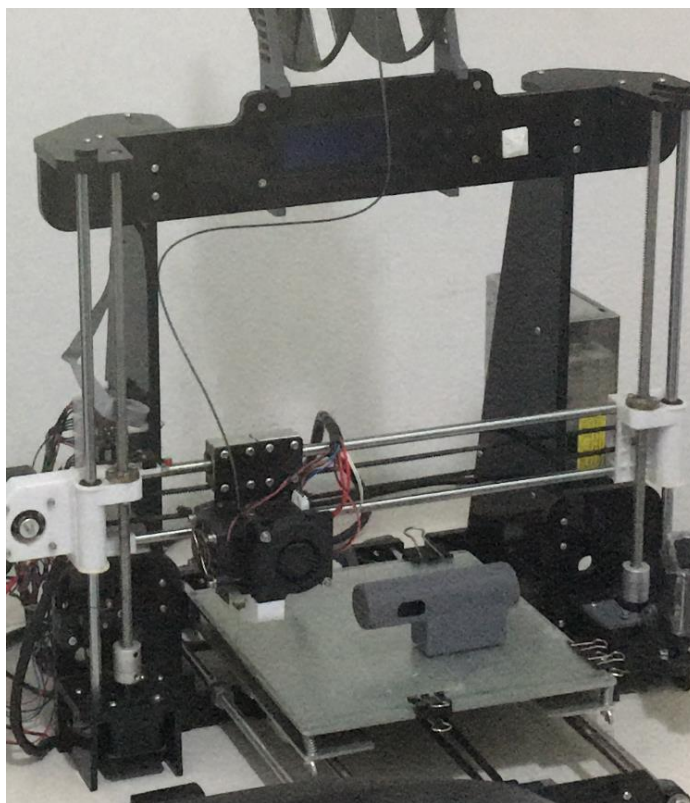
Fonte: O autor (2021).

O contorno em vermelho é também produzido em ABS, geralmente é chamado de *Skirt*. Essa é a técnica mais comum utilizada na impressão 3D. Ela consiste em fazer um contorno envolvendo a peça, mas que não a toca em nenhum ponto. A técnica consiste em imprimir algumas camadas ao redor de onde ficará a peça antes de começar a imprimi-la. O *Skirt* tem como finalidade regular o fluxo de filamento e garantir que, ao imprimir a peça, o fluxo de material esteja ocorrendo de maneira contínua, conforme sugerido pelos artigos de suporte da ferramenta Simplify 3D ®.

3.3 SÍNTESE DOS SUBSTRATOS DE ABS

As amostras foram preparadas utilizando uma impressora do modelo Anet A8 conforme Figura 23.

Figura 23 - Impressora 3D do tipo FDM, Modelo Anet A8.



Fonte: O autor (2021).

O método de manufatura aditiva utilizado foi o de *Fused Deposition Modeling* (FDM), conforme as seguintes especificações técnicas do equipamento Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações do processo FDM utilizado.

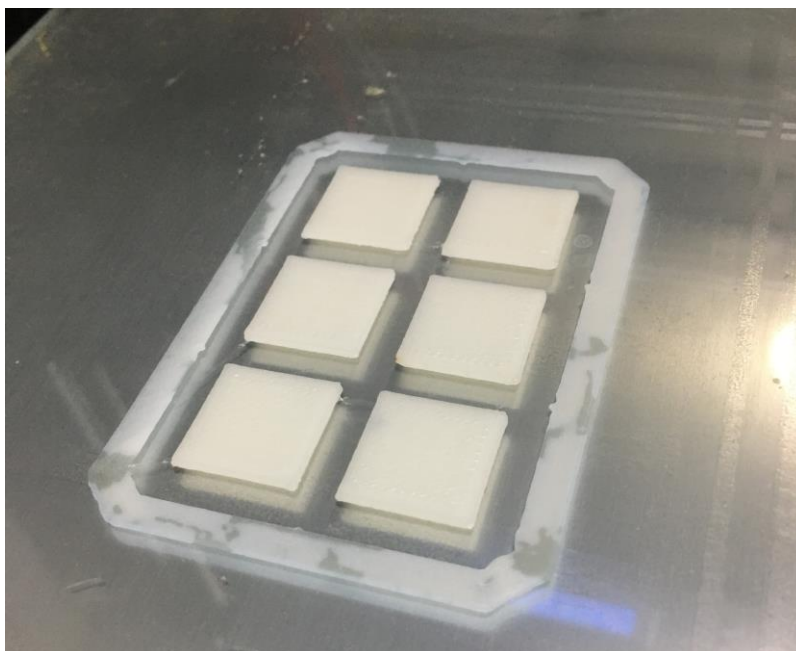
Especificações da máquina (ANET A8) e do processo	
Material	ABS – FI05 – 3D Fila Cor: Natural
Diâmetro do filamento	1,75 mm
Diâmetro do bico	0.4mm
Software (Slicer)	<i>Simplify 3D (v 3.0.2)</i>
Altura da camada	0,2 mm
Preenchimento da peça	100%
Forma de Preenchimento	Alternância: +45°/-45°
Temperatura do bico de extrusão	230°C
Temperatura da mesa aquecida	90°C

Fonte: O autor (2021).

A obtenção das amostras de ABS após o processo de manufatura aditiva pode ser visualizada na Figura 24. Nela, as amostras estão aderidas sobre um vidro que fica na região superior à mesa aquecida de alumínio.

Diferentemente do PLA, o ABS é um dos materiais que necessitam de fabricação através da mesa (plataforma) aquecida. Essa é uma das limitações da tecnologia FDM, ou seja, a necessidade de aquecer a plataforma de impressão para obter uma aderência correta da primeira camada. Caso contrário, a velocidade de resfriamento do material depositado é muito rápida e causa descolamento do material devido às deformações causadas por contração térmica (KANTAROS, 2013). As amostras foram removidas da mesa quando a temperatura da mesa aquecida atingiu o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente (25°C).

Figura 24 - Amostras de ABS produzidas via manufatura aditiva.

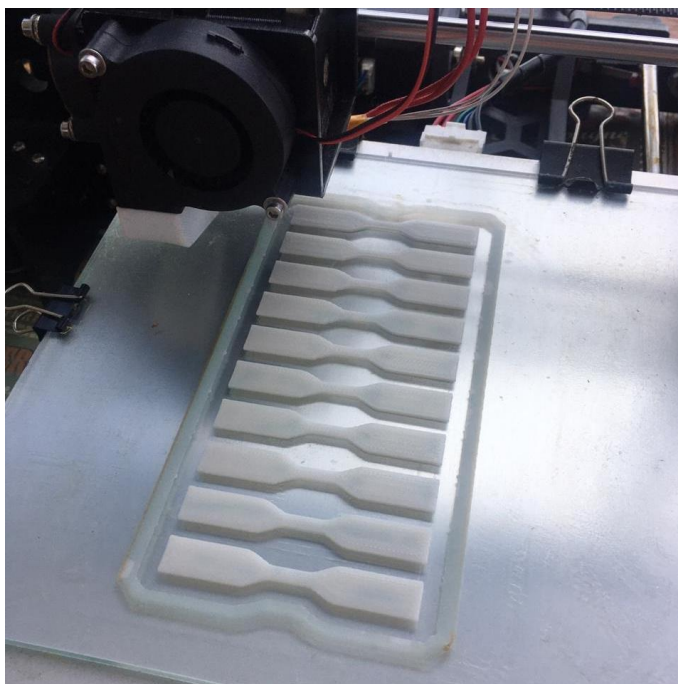


Fonte: O autor (2021).

Após a finalização do processo de impressão, o bico da extrusora foi afastado automaticamente das amostras, mas a remoção das mesmas não pode acontecer de maneira imediata. Devido ao fato de que a mesa aquecida opera a temperaturas de 90°C. A remoção imediata das amostras causaria o efeito de empenamento devido ao choque térmico (MEDELLIN-CASTILLO; ZARAGOZA-SIQUEIROS, 2019). As amostras foram removidas da mesa quando a temperatura da mesma marcava 25°C com auxílio de uma espátula metálica. O mesmo procedimento foi seguido

para a fabricação dos corpos de prova de ABS para o ensaio de tração, conforme pode-se visualizar na Figura 25.

Figura 25 - Corpos de provas produzidos em ABS via manufatura aditiva.



Fonte: O autor (2021).

3.4 RECOBRIMENTO DAS AMOSTRAS COM O POLIPIRROL

O recobrimento dos substratos de ABS com polímeros condutores foi realizado a partir da polimerização *in situ* do monômero do polímero condutor na presença do substrato. Entretanto, antes de se realizar esta polimerização, foi necessário realizar um tratamento de plasma nos substratos de ABS, a fim de modificar a energia de superfície, visando assim, melhorar a adesão do recobrimento do polipirrol nos substratos de ABS. O tratamento de plasma de ar foi através do uso do equipamento *Plasma Cleaner* PDC-002 (Harrick, EUA), no qual o ABS foi submetido ao plasma durante 5 minutos, sob pressão de 300 mTorr e na intensidade configurada como alto, com uma potência de 29,6 W (AGUIAR et al., 2021). Um esquemático do procedimento pode ser visualizado na Figura 26.

Figura 26 - Processo de tratamento por plasma das amostras de ABS.



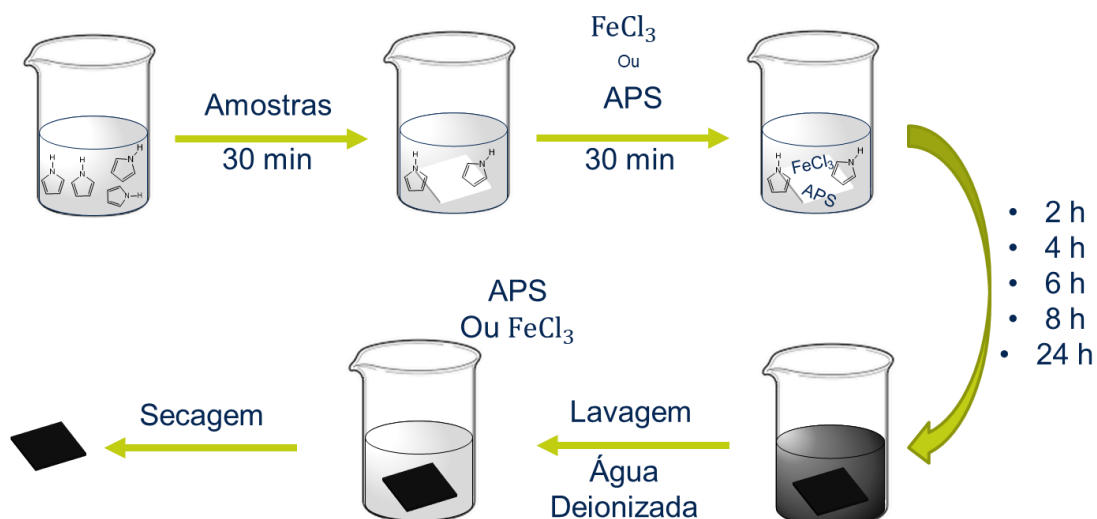
Fonte: O autor (2021).

Inicialmente as amostras de ABS tiveram suas massas coletadas, e posteriormente passaram pelo tratamento do plasma utilizando os seguintes parâmetros citados anteriormente.

Após o tratamento com o plasma, as amostras foram polimerizadas com procedimentos distintos, a depender do agente oxidante utilizado. As amostras de ABS foram recobertas com polipirrol (PPI). O procedimento seguiu utilizando dois tipos de oxidantes: $FeCl_3$ e Persulfato de amônio (APS).

Em um béquer de 250 mL, foram adicionados 48 mL de água deionizada e 0,48 mmol do pirrol. Este béquer foi fixado em uma incubadora *Shaker SL-221* (Solab, Brasil) e mantido sob agitação de 120 RPM e temperatura de 5 °C e mantido durante 30 minutos. Depois, a peça de ABS foi adicionada ao béquer, mantendo-o sob agitação por mais 30 minutos. Por fim, adicionaram-se 2 mL de uma solução 1 mmol de $FeCl_3$, agente oxidante responsável pela polimerização do pirrol e dopagem do mesmo (NOSHEE et al, 2020). O processo de polimerização foi mantido sob as mesmas condições de temperatura e rotação por 2, 4, 6, 8 e 24 horas. Em seguida, as peças recobertas com polipirrol (ABS/PPI) foram lavadas com água deionizada e secas à temperatura ambiente. O processo seguiu de forma similar para o recobrimento das peças com Polipirrol e o persulfato de amônio (APS), responsável pela dopagem e polimerização, na concentração de 2 mmol, objetivando a preparação de uma solução de 1 molar (NOSHEE et al, 2020). O procedimento citado anteriormente é esquematizado conforme ilustrado na Figura 27.

Figura 27 - Esquemática da polimerização in situ do pirrol na presença da peça de ABS.



Fonte: O autor (2021).

Em relação as amostras produzidas para o ensaio de tração, para que o recobrimento mantivesse as mesmas proporções do recobrimento das amostras de 15 mm x 15 mm x 1 mm, aplicou-se uma regra de proporcionalidade da área superficial das amostras quadradas e dos corpos de prova. Por geometria espacial, sabe-se que a área superficial das amostras quadradas é 510 mm².

Utilizando o software *SolidWorks 2018*, foi possível obter, através da ferramenta de *Avaliação (Propriedade de massa)*, a área superficial do corpo de prova, com o valor de 1151,6 mm². Dessa forma, foi possível calcular a proporção de polipirrol a ser depositada nas peças de ABS, fazendo a razão $\frac{1151,6}{510}$ e multiplicando esse fator pelas respectivas massas do experimento das amostras de 15 mm x 15 mm x 1 mm. As amostras de ABS puro foram revestidas utilizando-se os dois oxidantes para o Polipirrol, foram eles: APS e Cloreto Férrico. Diferentemente do tempo de recobrimento das peças de secção quadrada, as amostras do ensaio de tração foram submetidas a um recobrimento por 24 horas apenas, visando analisar o impacto do recobrimento na propriedade mecânica de forma simétrica ao maior tempo que uma amostra de 15 mm x 15 mm x 1 mm foi submetida.

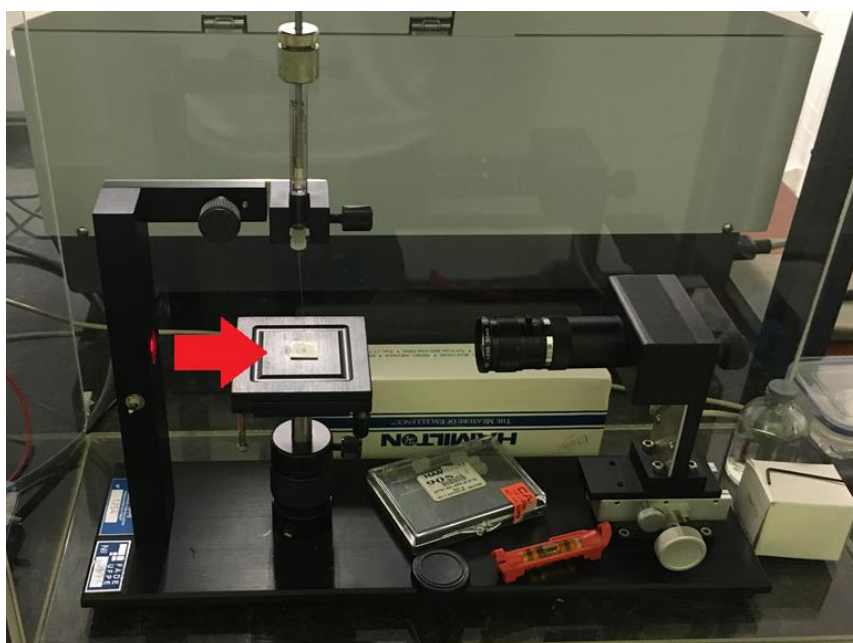
3.5 CARACTERIZAÇÃO

Detalhamento dos parâmetros, equipamentos e métodos utilizados nas técnicas de caracterização do material.

3.5.1 Ensaio de Ângulo de Contato

Os estudos da molhabilidade de superfície foram realizados através da medição do ângulo de contato formado a partir gotas de água deionizada sobre a superfície das amostras. Este monitoramento foi realizado através de um medidor de ângulo de contato CAM 100 (KSV, Finlândia), conforme indicado na Figura 28.

Figura 28 - Amostra de ABS posicionada sobre a plataforma para o ensaio de ângulo de contato.



Fonte: O autor (2021).

Um dos pontos levados em consideração na medição dos ângulos de contato é a superfície analisada. Nas amostras de 15 mm x 15 mm x 1 mm, é importante lembrar que existem duas superfícies de maior área e que são bem distintas entre si quanto a rugosidade superficial. A superfície inferior (em contato com a mesa aquecida) e a superfície superior (última camada de impressão). As análises de ângulo de contato foram feitas na superfície superior. A motivação da seleção da superfície superior, deve-se ao fato de que a superfície inferior é aderida a mesa

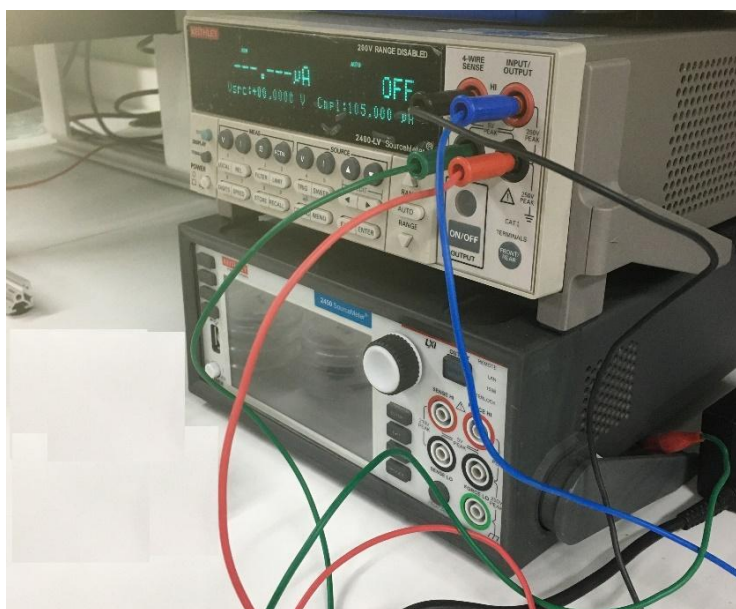
através da aplicação de um spray fixador, que pode interferir na medição da rugosidade da superfície de ABS que fica em contato com o ar.

As análises de molhabilidade levaram em consideração a superfície mais rugosa das peças impressas, ou seja, a face paralela à mesa de impressão e que é impressa como última camada.

3.5.2 Medidas de Resistência Elétrica (Ensaio de 4 Pontas)

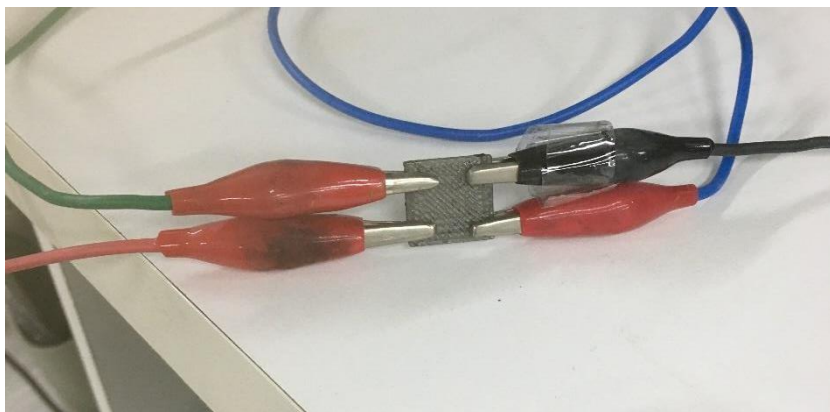
A condutividade elétrica das membranas foi monitorada a partir do ensaio de curva I-V de 4 pontas com uso de um analisador de parâmetros 2400 *SourceMeter* (Keithley, EUA), conforme presente na Figura 29. Para isto, o material foi submetido a uma tensão DC de -1 a 1 V em um aumento linear. Com este resultado, a curva I-V foi plotada e ajustada linearmente, e consequentemente, obteve-se a resistência do material a partir da inclinação da reta. A disposição das garras na amostra pode ser visualizada conforme a Figura 30.

Figura 29 - 2400 SourceMeter Keithley, equipamento utilizado para a medida elétrica de 4 pontas.



Fonte: O autor (2021).

Figura 30 - Disposição das garras fixadas na amostra para o ensaio de medição de resistência por 4 pontos.



Fonte: O autor (2021).

3.5.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Para o ensaio de medição por infravermelho por transformada de Fourier, utilizou-se o equipamento *Spectrum 400* do modelo Perkin Elmer com faixa de medição NIR/MIR. Foram realizadas medições do comprimento de onda dentro da faixa de 4000 e 600 cm^{-1} .

3.5.4 Ensaio de Tração

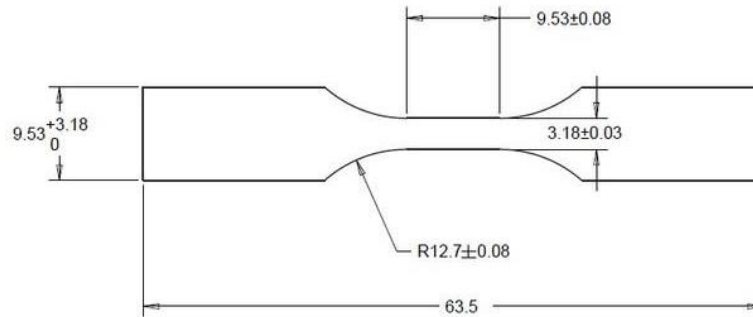
Para o ensaio de tração, utilizou-se uma máquina de tração universal MTS Exceed - Sistemas de Testes Universais Eletromecânicos Série 40, Modelo E42.503.

Para o ensaio de tração das peças produzidas via manufatura aditiva, tomou-se como referência a norma internacional da American Society of Testing Material (ASTM) D638 – 14, o corpo de prova escolhido para o ensaio foi Tipo V, recomendado para peças com espessura menor ou igual a 4 mm. O corpo de prova foi modelado também em plataforma CAD seguindo as dimensões sugeridas pela ASTM.

Em relação à orientação de impressão da peça, tomando como base a Figura 31, o plano composto pelas dimensões de 63,5 mm e 9,53 mm do corpo de prova foi posicionado coincidente ao Plano XY (Eixos X e Y), e a espessura da peça ficou orientada na direção do Eixo Z. Em relação ao sentido de impressão das camadas no Plano XY, adotou-se o sentido de impressão alternada de $+45^\circ/-45^\circ$, conforme

Figura 10. Os corpos de provas foram produzidos em ABS com preenchimento de 100%.

Figura 31 - Desenho técnico do Corpo de Prova ASTM D638-14 Tipo V.



Fonte: Adaptado de GrabCAD (2020).

Para que as curvas de tensão-deformação fossem plotadas, foi necessário realizar a conversão dos valores de carga aplicada em kN, retornados pelo equipamento, para MPa. Para isso, levou-se em consideração a largura da secção útil do corpo de prova como sendo 3,18 mm e a espessura de 1 mm. A célula de carga utilizada foi de 500 N. É importante reforçar que durante o ensaio de tração a área da secção transversal varia, visto que, para que o volume permaneça constante durante o ensaio, a secção transversal deve sofrer um processo de estricção. Para efeitos de cálculo, utilizou-se a consideração de que a área da secção transversal permaneceu constante durante o ensaio. As amostras recobertas foram fixadas conforme presente na Figura 32.

Figura 32 - Ensaio de tração de um dos corpos de prova ABS/PPi ($FeCl_3$).



Fonte: O autor (2021).

A taxa de deformação configurada no equipamento conforme o intervalo recomendado pela norma foi de 1 mm/min.

Ao todo, foram ensaiadas 5 peças de cada tipo. Os valores foram exportados em arquivos na extensão .txt e importados no *Origin Pro 8.5*. As referidas curvas foram plotadas a partir dos valores médios.

3.5.5 Medidas Eletroquímicas

Os dados eletroquímicos foram sumariamente obtidos usando um potenciostato/Galvanostato μ Autolab PGSTAT 128N (Ecochemie, Netherlands), interfaciado pelo software NOVA 1.11.

- Determinação da solução eletrolítica com melhor desempenho:

Para as medidas dos ensaios eletroquímicos, utilizou-se uma peça de ABS/PPi ($FeCl_3$), com 24 horas de recobrimento, em formato de barra, com secção quadrada de 2 mm x 2 mm e 40 mm de comprimento, conforme presente na Figura 33. O ensaio serviu como prova do conceito para a análise da solução de imersão

que apresentasse melhor desempenho para o armazenamento de carga dos corpos de prova quando submetidos a diferentes valores de tensão.

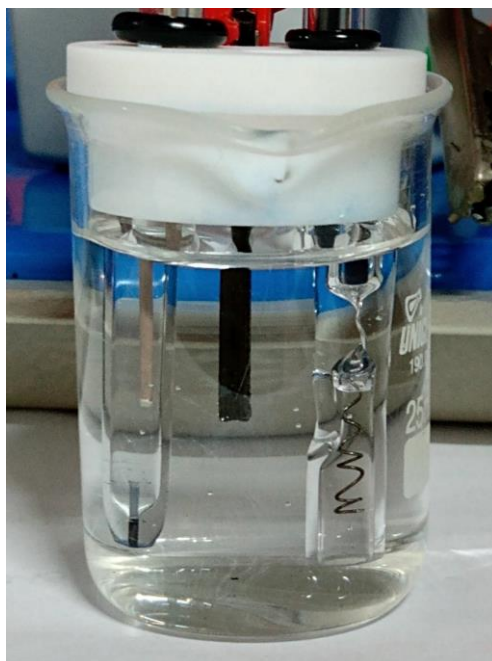
Figura 33 - Peça de ABS recoberta com Polipirrol (PPI) utilizada como prova de conceito para os ensaios eletroquímicos.



Fonte: O autor (2021).

A análise eletroquímica do dispositivo foi realizada via voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, onde o dispositivo impresso foi o eletrodo de trabalho, Ag/AgCl com KCl 3M como eletrodo de referência, e fio de platina como contra-eletrodo. Os três eletrodos foram imersos nas soluções de KOH 2M, H₂SO₄ 1M e KCl 1M e submetido ao teste voltamétrico e impedimétrico em uma gaiola de Faraday, conforme pode ser visualizado na Figura 34.

Figura 34 - Amostra de ABS/PPi ($FeCl_3$) com 24 horas de recobrimento imersa em solução de KOH 2M para os ensaios eletroquímicos.



Fonte: O autor (2021).

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos no potencial entre -1.0 V a +1.0 V em uma taxa de varredura “*scan rate*” variável (20mV, 50 mV, 100 mV, 200 mV e 500 mV). Os espectros impedimétricos foram obtidos na frequência entre 1 mHz a 100 kHz e amplitude 10 mV, com potencial variável (0.000 V, 0.100 V, 0.200 V, 0.300 V, 0.400 V, 0.500 V, 0.600 V, 0.700 V, 0.800 V, 0.900 V e 1.000 V). Os dados foram transformados em gráficos por meio do *software Origin Pro8* (EUA).

- Análise das amostras recobertas quadradas em KOH 2M

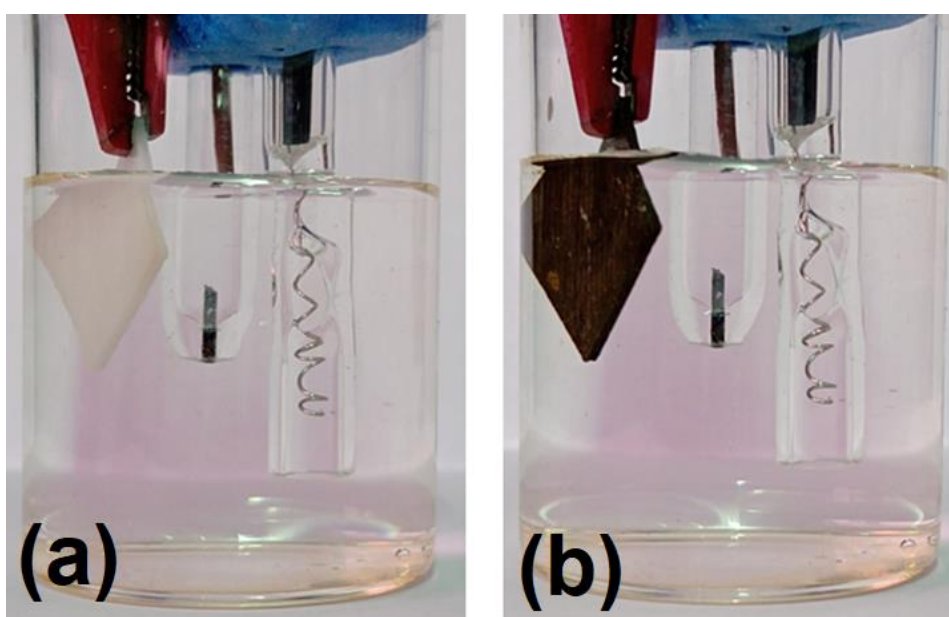
Depois de determinada a solução com melhor desempenho eletroquímico, utilizou-se as amostras quadradas de ABS/PPi ($FeCl_3$) (15 mm x 15 mm x 1 mm), obtidas em diferentes períodos de tempo (2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas e 24 horas).

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, onde o dispositivo impresso foi o eletrodo de trabalho, Ag/AgCl com KCl 3M como eletrodo de referência, e fio de platina como contra-eletrodo. Os três eletrodos foram mantidos a distância de 1cm entre si, imersos na solução de KOH

2M e submetido ao teste voltamétrico e impedimétrico em uma gaiola de Faraday, conforme presente na Figura 35.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos no potencial entre -1.0 V a +1.0 V em uma taxa de varredura “scan rate” variável (20mV, 50 mV, 100 mV, 200 mV e 500 mV). Os espectros impedimétricos foram obtidos na frequência entre 100 mHz a 100 kHz e amplitude 10 mV, com potencial variável (0.000 V, 0.100 V, 0.200 V e 0.300 V). Os dados foram transformados em gráficos por meio do *software Origin Pro8* (EUA).

Figura 35 - Amostras de ABS puro (a) e ABS/PPi ($FeCl_3$) com 24 horas de recobrimento (b) imersas em solução de KOH 2M para os ensaios eletroquímicos.



Fonte: O autor (2021).

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada pelo equipamento de microscopia de modelo MIRA3 da TESCAN. As amostras em formato de chapas foram coladas diretamente em fita de carbono dupla face presa em uma porta amostra. Sobre todas as amostras foi depositada uma camada de ouro e paládio utilizando a metalizadora Quick Coater SC-701 da Sanyu Electron. Para análise de uma das amostras dos corpos de prova do ensaio de tração foi feito um corte na secção transversal do material para análise mais detalhada.

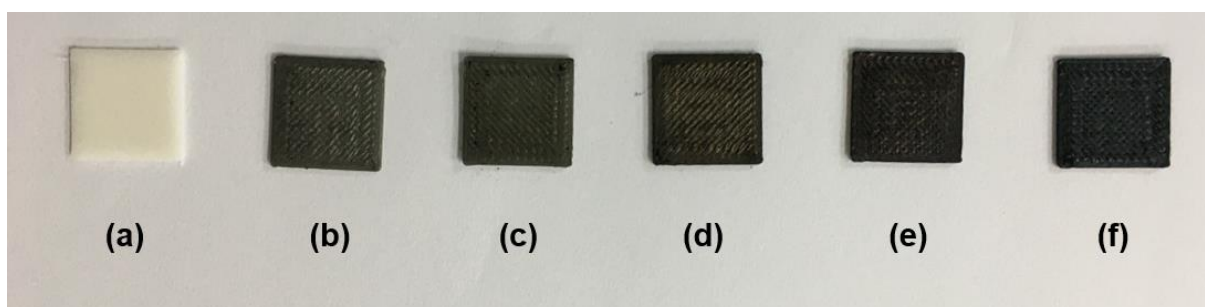
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Detalhamento dos principais resultados obtidos após o recobrimento das amostras, bem como análise de desempenho com base nas propriedades do material revestido.

4.1 RECOBRIMENTO DAS AMOSTRAS

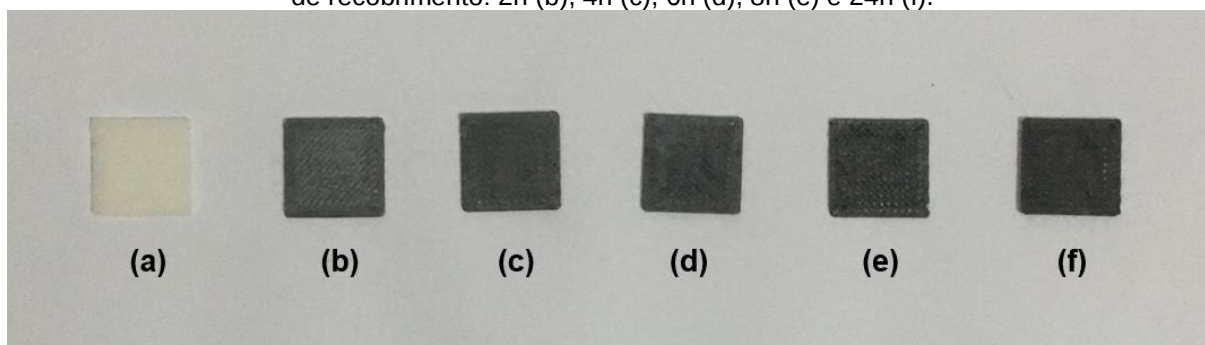
Após o processo de recobrimento das amostras, foi possível observar através de inspeção visual a mudança de tonalidade das amostras de ABS recobertas com Polipirrol para diferentes tempos de recobrimento. A coloração da amostra de ABS original é branco-marfim, já com 2 horas de recobrimento, é possível notar a tonalidade da peça mudar para preto. A mudança de tonalidade foi perceptível para ambos os oxidantes utilizados no experimento conforme pode ser visualizado na Figura 36, para o caso do cloreto férrico e na Figura 37, para o caso do persulfato de amônio.

Figura 36 - Comparativo das amostras de ABS (a) e ABS/PPI ($FeCl_3$) com diferentes tempos de recobrimento: 2h (b), 4h (c), 6h (d), 8h (e) e 24h (f).



Fonte: O autor (2021).

Figura 37 - Comparativo das amostras de ABS (a) e ABS/PPI (APS) com diferentes tempos de recobrimento: 2h (b), 4h (c), 6h (d), 8h (e) e 24h (f).



Fonte: O autor (2021).

A fim de analisar o recobrimento das amostras, realizou-se o monitoramento da variação de massa, sendo possível observar o incremento na massa de cada amostra analisada para diferentes tempos de recobrimentos com os dois oxidantes distintos. Após 24 horas de recobrimento com o polipirrol, as amostras apresentaram um incremento médio de massa, de $1,5 \times 10^{-3} \pm 6,0 \times 10^{-5}$ gramas quando o processo de oxidação utilizou o persulfato de amônio e de $1,9 \times 10^{-3} \pm 1,0 \times 10^{-4}$ gramas quando o processo utilizou o cloreto férrico.

Tabela 2 - Medição de massa das amostras.

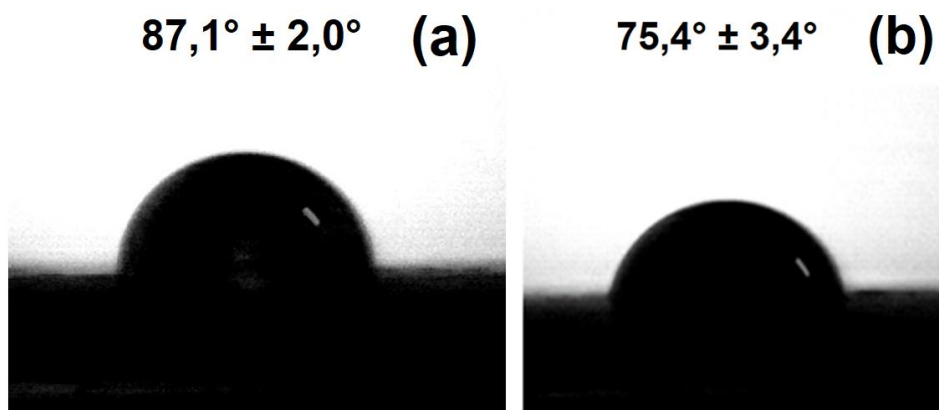
Oxidante	Tempo de Exposição (horas)	Média da variação de massa (g)	Desvio padrão (g)
Persulfato de Amônio (APS)	2	$2,7 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-5}$
	4	$6,7 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-5}$
	6	$8,7 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-5}$
	8	$1,1 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-5}$
	24	$1,5 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-5}$
Cloreto Férrico ($FeCl_3$)	2	$2,3 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-5}$
	4	$6,7 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-5}$
	6	$1,1 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-5}$
	8	$1,3 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-5}$
	24	$1,9 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-5}$

Fonte: O autor (2021).

4.2 ÂNGULO DE CONTATO

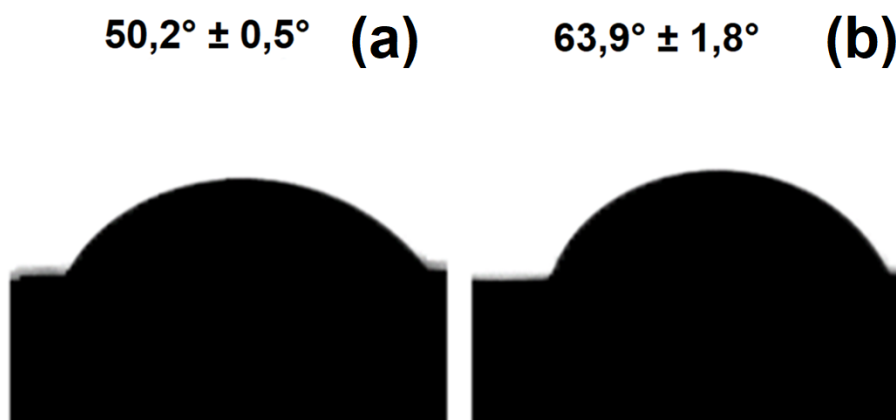
Para o caso das amostras produzidas em ABS Puro, conforme presente na Figura 38 (a), o ângulo de contato médio calculado foi de $87,1^\circ \pm 2,0^\circ$. Levando em consideração os resultados presentes na literatura os valores obtidos para o ângulo de contato do ABS puro foram de aproximadamente $99,5^\circ$ (YANG et al., 2020). Sendo o valor encontrado dentro de uma variação de 12,5% menor do que a literatura. Entretanto, é importante notar que no referido estudo (YANG et al., 2020), a temperatura da mesa aquecida variou na faixa de $50^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$, enquanto que para o experimento aqui realizado, as peças foram impressas com a mesa aquecida operando à 90°C , o que pode ter sido responsável pela diferença de resultado.

Figura 38 - Ângulos de contato do ABS antes (a) e após (b) a aplicação do plasma.



Fonte: O autor (2021).

Figura 39 - Ângulos de contato das amostras ABS/PPI (APS) (a) e ABS/PPI ($FeCl_3$) (b).



Fonte: O autor (2021).

Observou-se que o ângulo de contato das amostras em ABS puro, após a aplicação do plasma, reduziu aproximadamente em $11,7^\circ$, obtendo-se o valor médio de $75,4^\circ \pm 3,4^\circ$, conforme observado na Figura 38 (b). Estudos da literatura apresentaram a relação do tempo de aplicação do plasma em amostras de polímeros utilizados em impressão 3D como o ABS, a faixa do ângulo de contato pode variar entre 95° e 41° após a aplicação do plasma por 30 min. (ABOURAYANA; DOBBYN; DOWLING, 2017). Observou-se que após a aplicação e recobrimento com o polímero condutor, o valor do ângulo de contato reduziu independentemente do oxidante utilizado. Para o caso das amostras recobertas com PPI (APS), conforme a Figura 39 (a), os resultados apontaram uma redução maior do ângulo de contato, sendo o valor médio obtido de $50,2^\circ \pm 0,5^\circ$, enquanto que, para o caso das amostras

recobertas com PPI ($FeCl_3$), conforme presente na Figura 39 (b), o valor médio obtido foi de $63,9^\circ \pm 1,8^\circ$ para o ângulo de contato.

Desse modo, as amostras recobertas com polipirrol apresentaram caráter hidrofílico, sendo o recobrimento com PPI/APS o mais hidrofílico.

4.3 MEDIDAS ELÉTRICAS DE RESISTÊNCIA

A partir das medidas de quatro pontos foi possível obter os valores das resistências elétricas das amostras de ABS recobertos por polipirrol com dois oxidantes distintos (APS e $FeCl_3$).

- **ABS/PPI ($FeCl_3$)**

Para o caso do cloreto férrico, as amostras foram analisadas em 5 intervalos distintos de tempo: 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas e 24 horas, a fim de se verificar a saturação do recobrimento do Polipirrol nas amostras de ABS. Os valores obtidos de resistência elétrica estão na Tabela 3.

Tabela 3 - Valor médio das resistências das peças de ABS/PPI ($FeCl_3$).

Tempo de recobrimento (Horas)	Média (k Ω)	Desvio padrão (k Ω)
2	$2,7 \times 10^0$	$4,7 \times 10^{-1}$
4	$2,2 \times 10^0$	$2,3 \times 10^{-1}$
6	$9,7 \times 10^{-1}$	$7,8 \times 10^{-2}$
8	$4,5 \times 10^{-1}$	$5,8 \times 10^{-2}$
24	$2,5 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-2}$

Fonte: O autor (2021).

O recobrimento se mostrou efetivo no que diz respeito ao caráter condutivo das amostras. As amostras recobertas no intervalo de 2 horas já apresentavam um caráter condutor, sendo sua resistência média de $2,7 \times 10^0 k\Omega$. É possível notar que a condutividade aumenta, com base no tempo de

exposição da amostra à solução de polímero condutor. O desvio padrão das amostras também diminuiu acompanhando o comportamento da média das resistências elétricas, isso mostra que nessa faixa de tempo (24 horas), as amostras apresentaram-se mais homogêneas, o que pode ser verificado com o aumento da tonalidade escura nas amostras com o tempo de exposição, conforme, anteriormente apresentado nas Figuras 34 e 35. É possível notar também que a redução da resistência no intervalo de 8 horas até 24 horas, não foi tão significativa, quando comparada as demais 8 horas iniciais. Sendo possível obter um resultado bem significativo de condutividade do material apenas com 8 horas de recobrimento.

- **ABS/PPI (APS)**

O recobrimento também se mostrou efetivo no que diz respeito ao caráter condutivo das amostras. Entretanto, as amostras recobertas no intervalo de 2 horas apresentaram um caráter condutor 10 vezes menor quando comparadas às amostras fabricadas com $FeCl_3$, sendo sua resistência média de $2,6 \times 10^1$ k Ω . Após as 24 horas de recobrimento, o valor da resistência média alcançou o valor de $2,3 \times 10^0$ k Ω .

Tabela 4 - Valor médio das resistências das peças de ABS/PPI (APS).

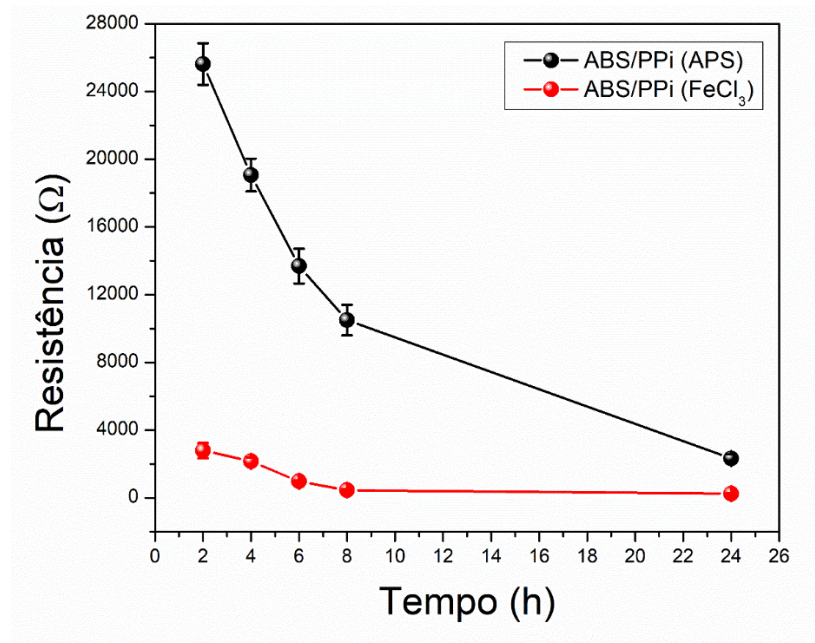
Tempo de recobrimento (Horas)	Média (k Ω)	Desvio padrão (k Ω)
2 horas	$2,6 \times 10^1$	$1,2 \times 10^0$
4 horas	$1,9 \times 10^1$	$9,7 \times 10^{-1}$
6 horas	$1,4 \times 10^1$	$1,0 \times 10^0$
8 horas	$1,1 \times 10^1$	$9,0 \times 10^{-1}$
24 horas	$2,3 \times 10^0$	$2,4 \times 10^{-1}$

Fonte: O autor (2021).

A partir do gráfico indicado na Figura 40, é possível notar a queda no valor da resistência e o comportamento cada vez mais condutor das amostras em função do

tempo. Entretanto, as peças recobertas que utilizaram o oxidante cloreto férrico, apresentaram maior caráter condutivo durante todo o experimento.

Figura 40 - Gráfico da resistência elétrica em função do tempo de recobrimento das amostras de ABS/PPi.



Fonte: O autor (2021).

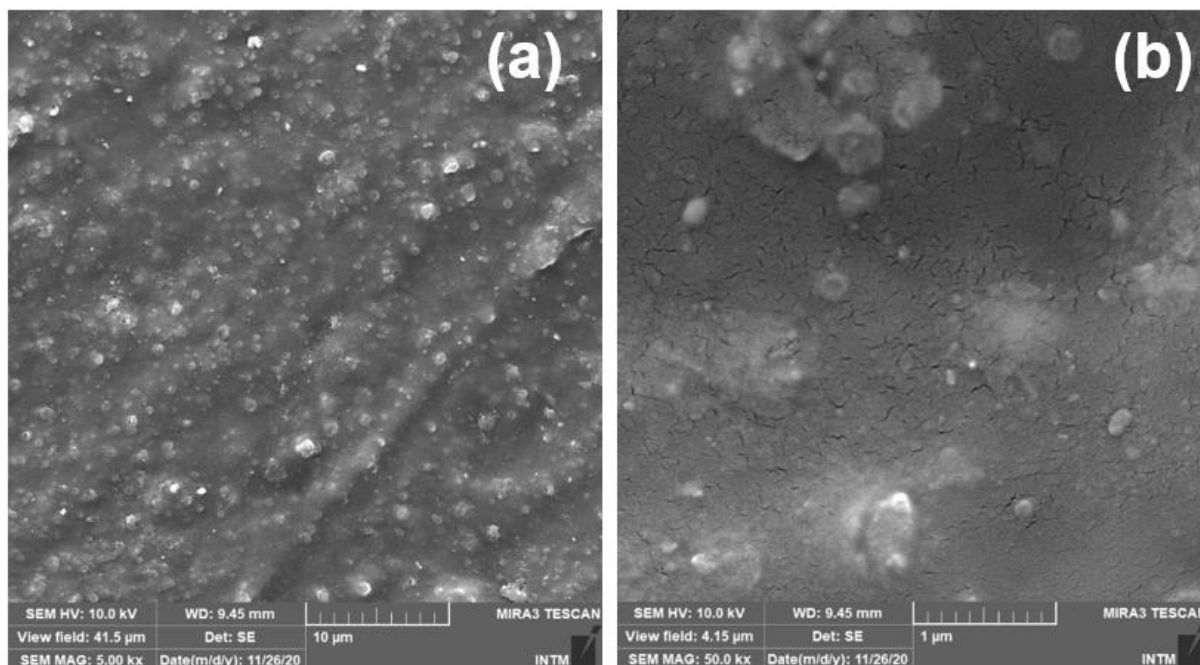
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias das amostras de ABS puro podem ser observadas na Figura 41. Pode ser verificado na Figura 41 (a) a presença de uma superfície bastante irregular e com uma rugosidade acentuada devido ao resfriamento não uniforme que acontece durante o processo de deposição das camadas. Os defeitos de rugosidade e irregularidade superficial também foram observados em alguns estudos comparativos entre peças de ABS impressas em 3D pelo método FDM e peças produzidas via injeção plástica (PAGANIN; BARBOSA, 2020; VIDAKIS et al., 2020). Os estudos de Pagani et al. (2020) e Vidakis et al. (2020) mostraram que amostras de ABS injetadas apresentaram menor rugosidade em sua superfície e maior uniformidade quando comparadas as amostras produzidas via a técnica FDM de manufatura aditiva.

Com a ampliação em 50000x, conforme indicado na Figura 41 (b), ainda é possível observar pequenas fissuras e intensa rugosidade superficial em sua

estrutura. Tais fissuras podem ter sido causadas pela exposição a alta tensão de aceleração do MEV, uma vez que se têm amostras poliméricas de baixa espessura. Nessa faixa de ampliação, a varredura tem menor spot com isso pode-se ter degradação do material.

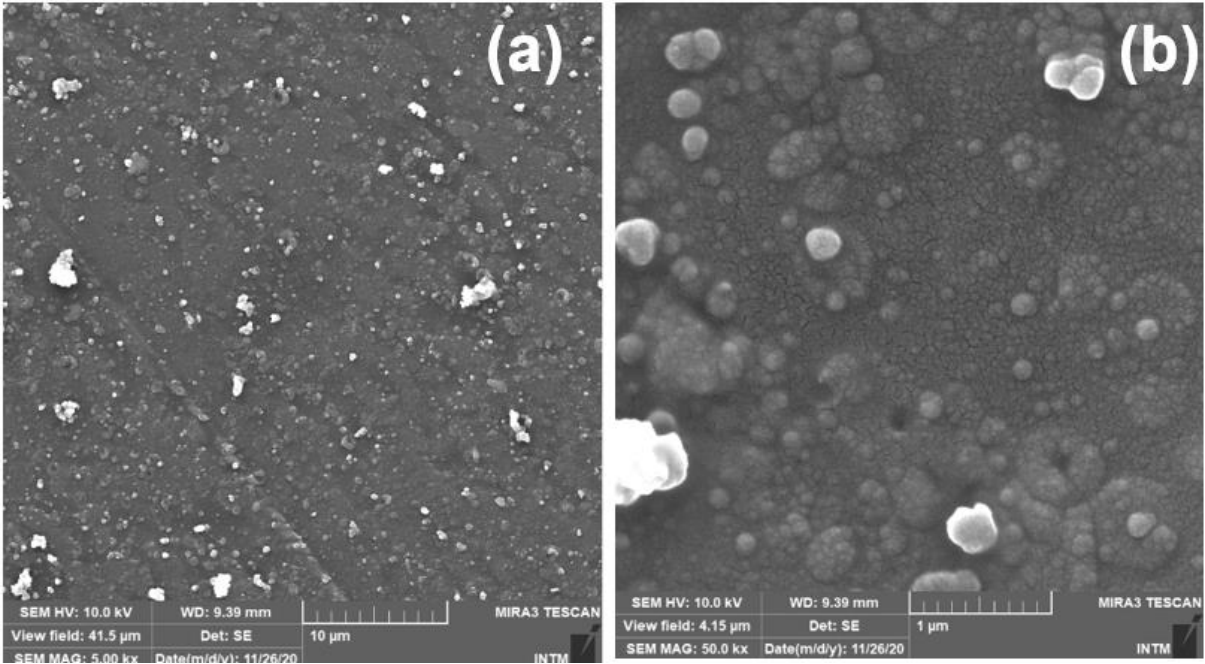
Figura 41 - Micrografia obtida por MEV da amostra de ABS com aumento de 5.000x (a) e 50.000x (b).



Fonte: O autor (2021).

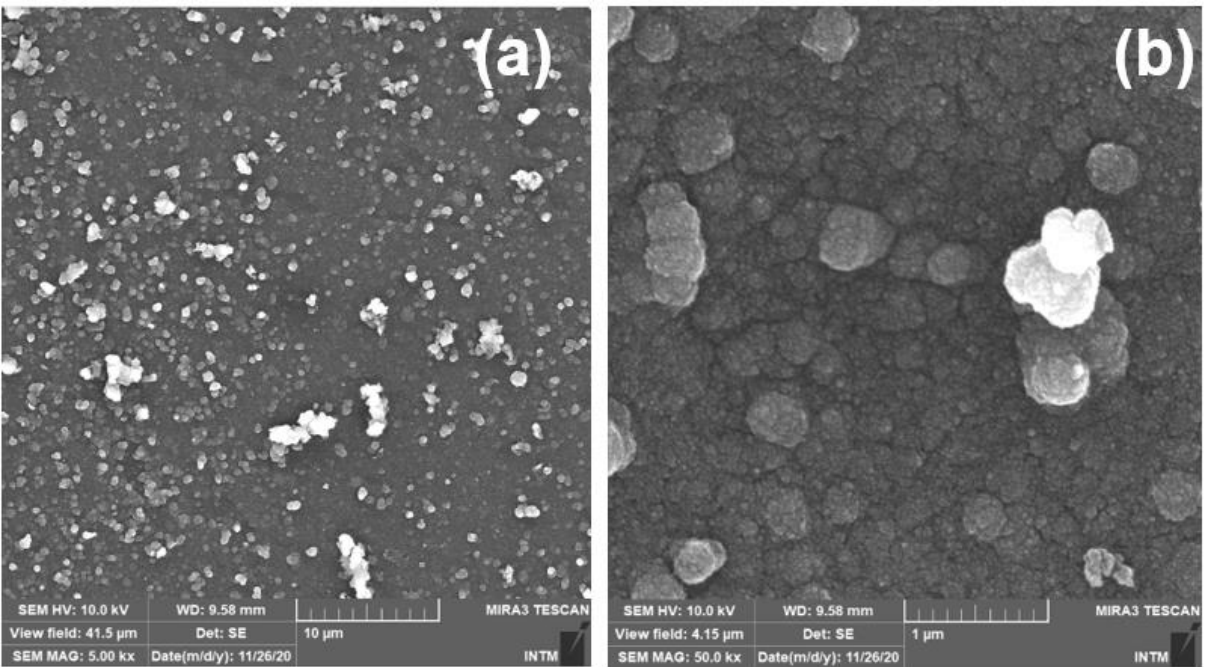
Nas Figura 42 e Figura 43 podem ser visualizados os resultados do recobrimento das amostras de ABS com polipirrol utilizando o APS e o $FeCl_3$ como oxidantes, respectivamente. Conforme pode ser observado na micrografia das amostras de ABS/PPI (APS), foi possível recobrir toda a superfície da peça com o polipirrol. Entretanto, este recobrimento ocorreu de forma não homogênea, conforme pode ser observado pela presença de alguns pontos de aglomeração. O mesmo aconteceu com as amostras de ABS/PPI ($FeCl_3$). Outro ponto a ser destacado, é a dependência do recobrimento com base no tempo, as superfícies das amostras recobertas após 24 horas de polimerização apresentam maior homogeneidade de distribuição das nanopartículas, quando comparadas às amostras recobertas com os tempos inferiores, tanto para o caso de recobrimento com APS e $FeCl_3$.

Figura 42 - Micrografia obtida por MEV dos substratos de ABS/PPI (APS) – 24 horas de polimerização com aumento de 5.000 vezes (a) e 50.000 vezes (b).



Fonte: O autor (2021).

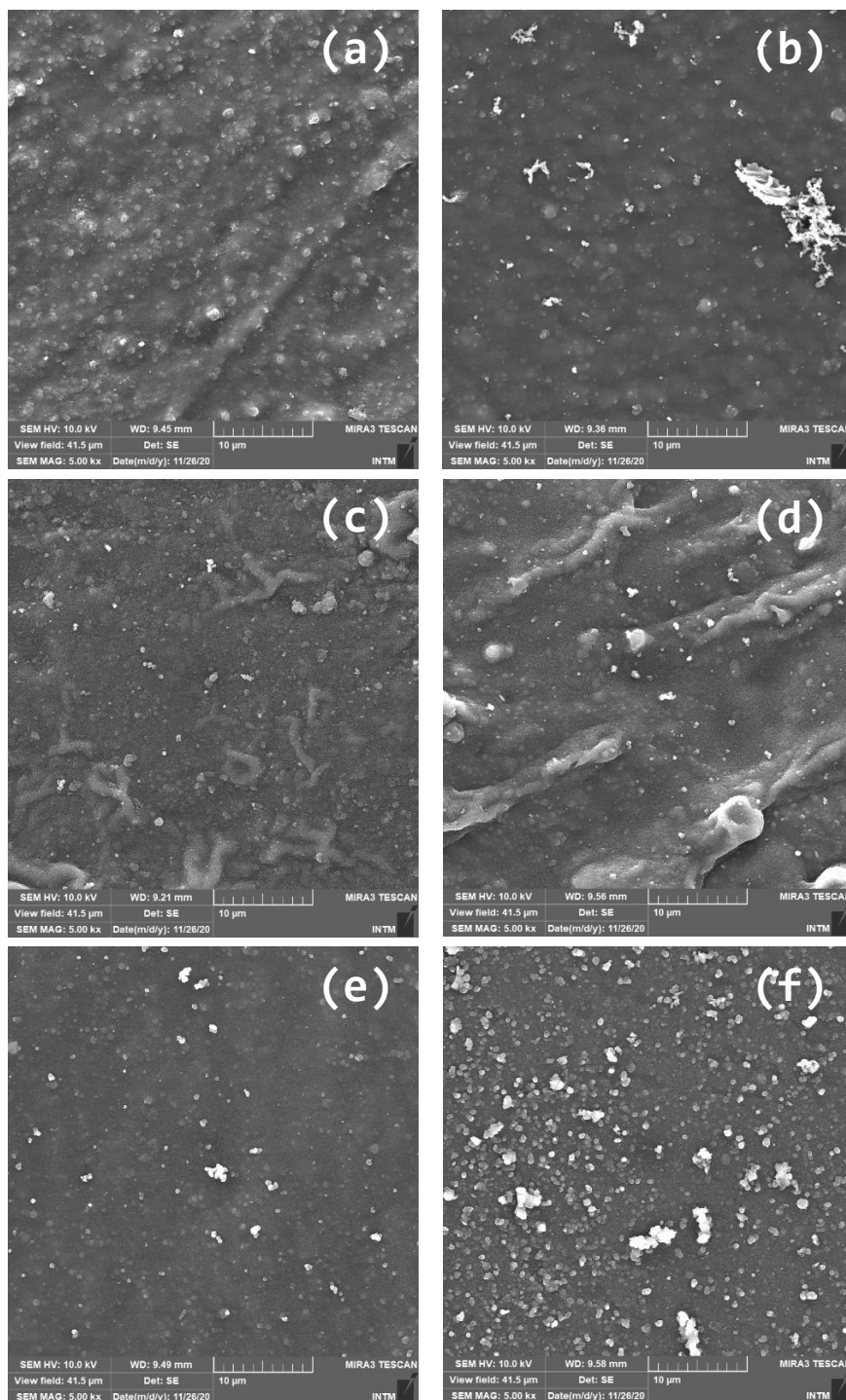
Figura 43 - Micrografia obtida por MEV dos substratos de ABS/PPI ($FeCl_3$) – 24 horas de polimerização com aumento de 5.000x (a) e 50.000x (b).



Fonte: O autor (2021).

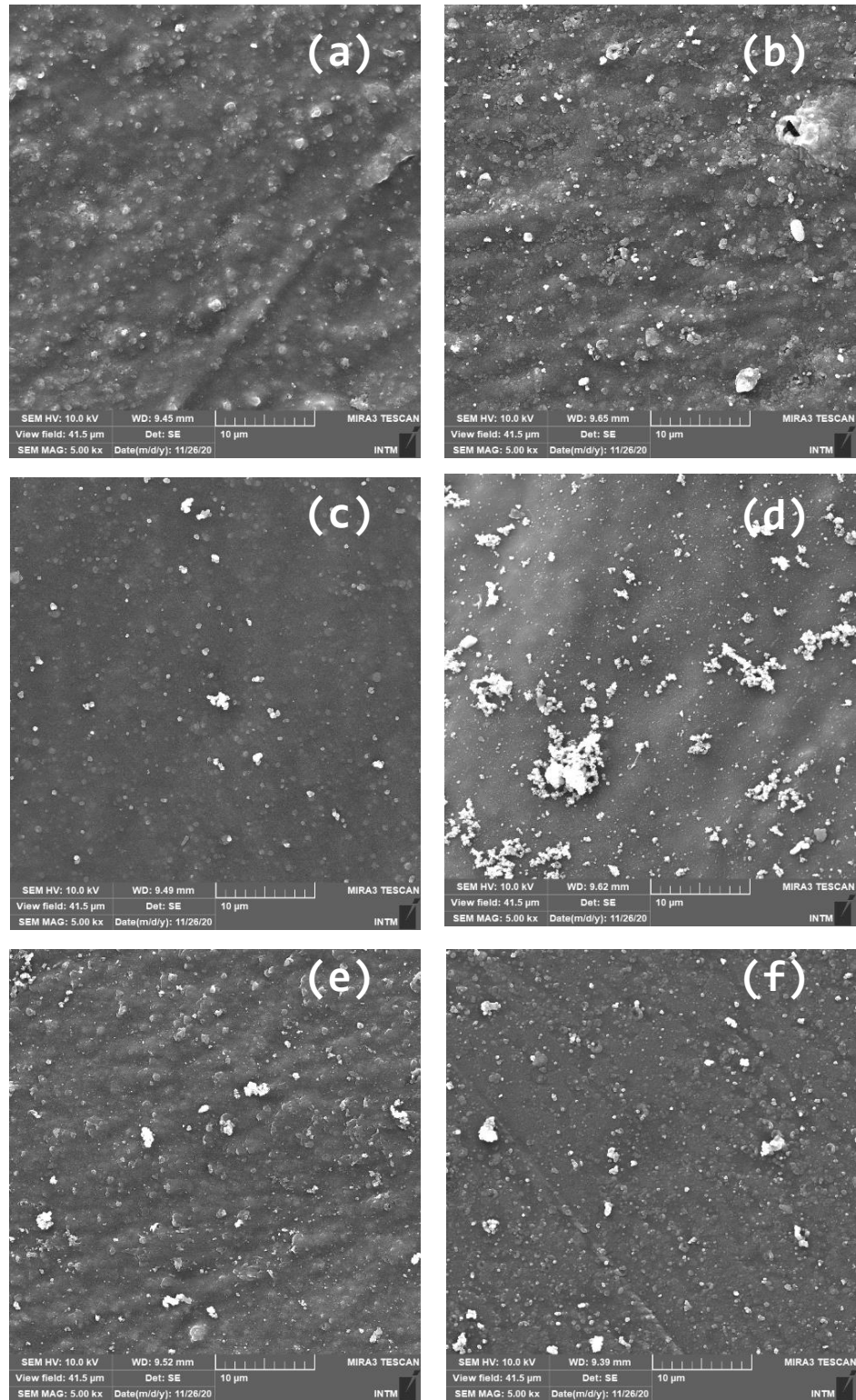
É possível notar o aumento na distribuição de nanopartículas de polipirrol para os diferentes tempos de recobrimento das amostras de ABS. A distribuição ao longo do tempo pode ser observado na Figura 44, para o caso da polimerização com cloreto férrico, e na Figura 45, para o caso da polimerização utilizando-se persulfato de amônio.

Figura 44 - Micrografia obtida por MEV dos substratos de ABS Puro (a), ABS/PPI($FeCl_3$) em 2 horas (b), 4 horas (c), 6 horas (d), 8 horas (e) e 24 horas (f).



Fonte: O autor (2021).

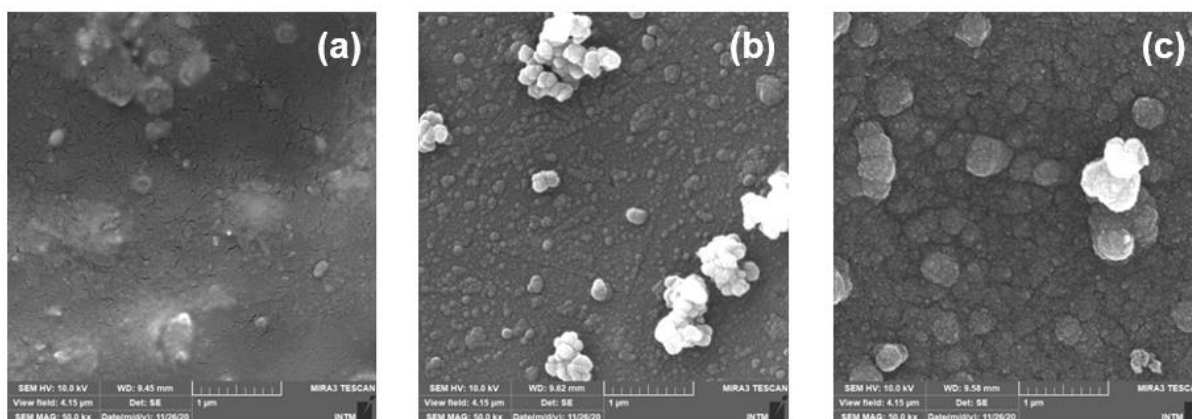
Figura 45 - Micrografia obtida por MEV dos substratos de ABS Puro (a), ABS/PPi (APS) em 2 horas (b), 4 horas (c), 6 horas (d), 8 horas (e) e 24 horas (f).



Fonte: O autor (2021).

Na Figura 46 é possível visualizar de forma comparativas a superfície do ABS puro, juntamente com o compósito recoberto após 24 horas de processamento com ambos os oxidantes utilizados no estudo.

Figura 46 - Micrografia obtida por MEV dos substratos de ABS Puro (a), ABS/PPi(APS) após 24 horas (b), ABS/PPi ($FeCl_3$) após 24 horas (c).

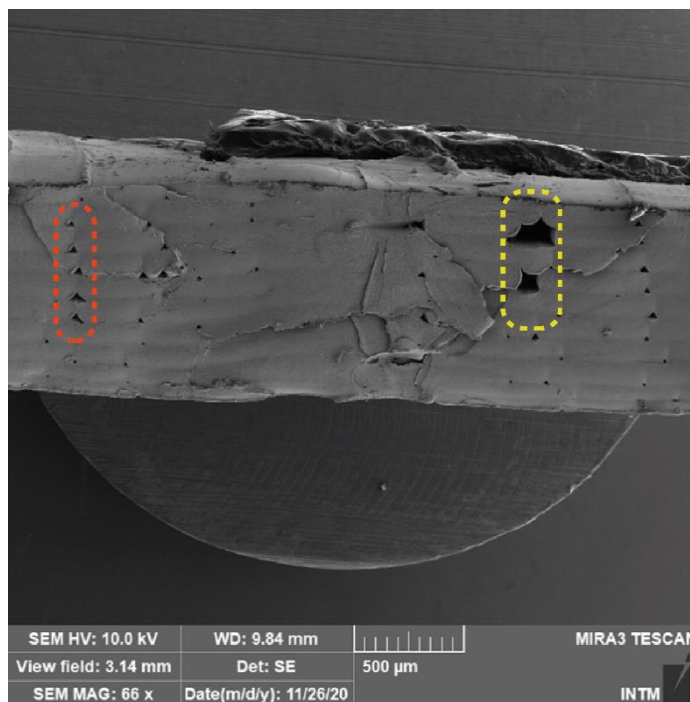


Fonte: O autor (2021).

Na Figura 47 é possível identificar as regiões de vazios devido ao processo de manufatura aditiva via método FDM, os pontos menores, destacados na região pontilhada em vermelho, são uma característica natural do processo, pois, o filamento fundido é extrudado num formato cilíndrico. Assim como indicado experimentalmente na literatura em que se identificou a dimensão dos espaços em vazios diretamente associado à altura da camada, impactando nas propriedades mecânicas das peças produzidas via manufatura aditiva, destacando-se mudanças no módulo de elasticidade e tensão limite de escoamento, no qual ambas as propriedades apresentaram redução com o aumento da altura da camada (GARZON-HERNANDEZ et al., 2020).

É possível identificar também 2 regiões de vazio que se destacam devido a uma grande discrepância em relação as demais, conforme indicado na região pontilhada em amarelo. Em geral, esses defeitos estão associados a problemas de descontinuidade no fluxo de deposição do material fundido, por sua vez, a descontinuidade do fluxo pode ser uma falha de escorregamento entre a engrenagem tratora e o filamento, ou até a defeito de bolhas no material (TRONVOLL; WELO; ELVERUM, 2018; PRASAD et al, 2020).

Figura 47 - Vista da seção transversal da do corpo de prova de ABS Puro após ensaio de tração.



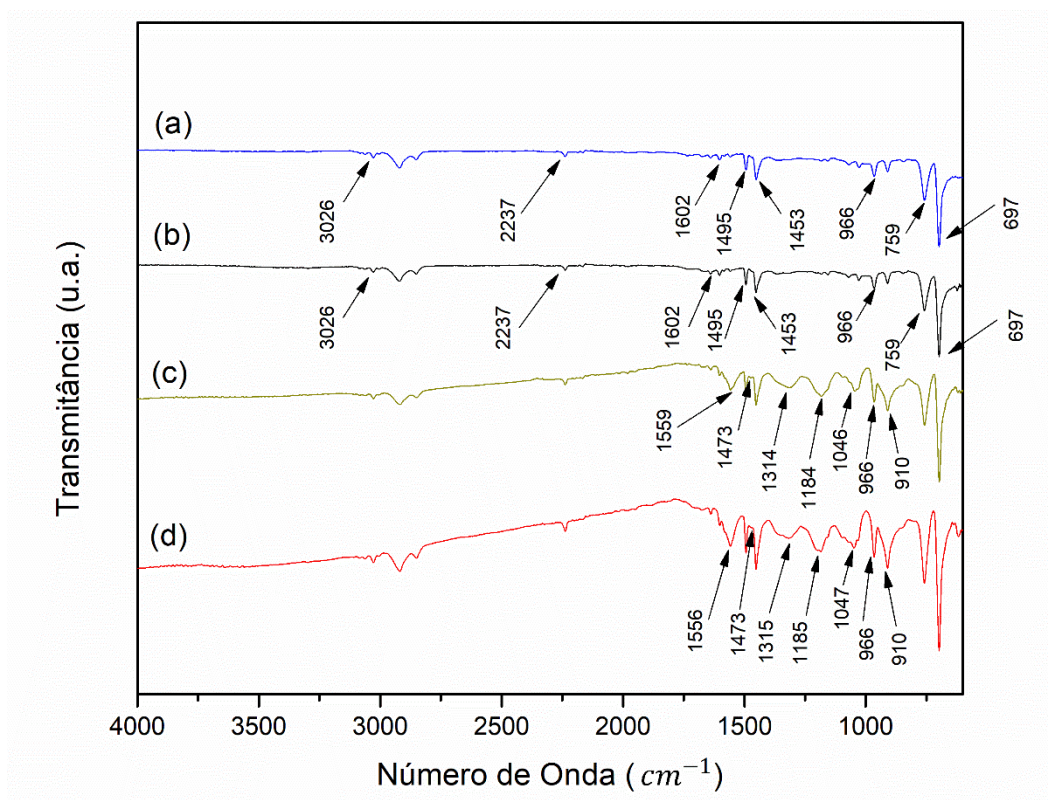
Fonte: O autor (2021).

4.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A fim de verificar a presença do Polipirrol no recobrimento das amostras, mesmo que com o menor tempo de recobrimento analisado, selecionaram-se as amostras recobertas com 2 horas de polimerização, tanto para o caso do oxidante $FeCl_3$, quanto para o oxidante APS.

Na Figura 48 pode ser visualizado o espectro de absorção no infravermelho das peças de ABS (a), ABS-Plasma (b), ABS / PPI – $FeCl_3$ (c) e ABS / PPI – APS (d). A técnica foi utilizada para determinar os grupos funcionais de cada uma das amostras.

Figura 48 - Espectro de absorção no infravermelho das amostras de ABS (a), ABS -Plasma (b), ABS/PPI ($FeCl_3$) (c) e ABS/PPI (APS) (d)



Fonte: O autor (2021).

Em relação as amostras de ABS Puro, pode-se observar a presença de bandas de vibração características do acrilonitrila butadieno estireno (a), a banda em 3026 cm^{-1} corresponde à deformação axial ou estiramento das ligações C-H dos anéis aromáticos. A banda em 2237 cm^{-1} corresponde à deformação axial da ligação $C\equiv N$, característico da acrilonitrila. Já a banda em 1602 cm^{-1} corresponde à deformação axial da ligação $C=N$ e a deformação angular da ligação C-C do anel aromático. A banda de vibração em 1495 cm^{-1} é referente à deformação angular da ligação C-H do anel aromático (SMITH, 1979; FERREIRA; DINIZ; MATTOS, 2018). As bandas de vibração 1453 cm^{-1} e 1365 cm^{-1} são devidas às deformações assimétrica e simétrica respectivamente, ambas as bandas referentes à ligação do grupo CH_3 . A banda localizada em 966 cm^{-1} é devida à deformação angular da ligação $C=C$. Por fim, as bandas de vibração em 759 cm^{-1} e 697 cm^{-1} são devidas à deformação angular da ligação C-H do anel aromático monossustituído e à deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático,

respectivamente (SMITH, 1979; LIU; LIAO; MA, 2017; TRUC; LEE, 2017; FERREIRA; DINIZ; MATTOS, 2018; ZHANG, 2018).

Em relação as amostras de ABS após o tratamento de plasma, foi possível identificar a presença de todas as bandas de vibração características do ABS, sem destacar-se picos extras.

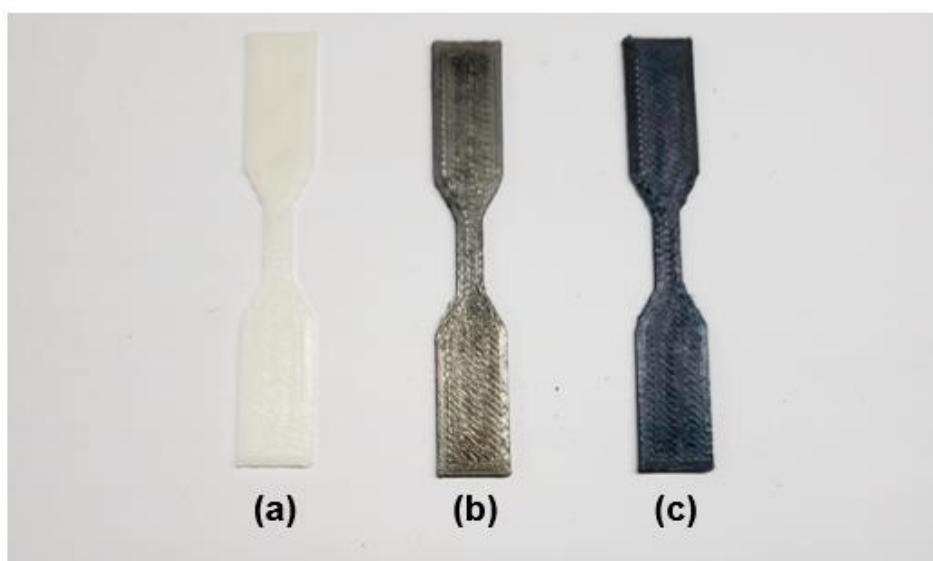
Em relação as amostras de ABS/PPI ($FeCl_3$), pode-se observar a presença de bandas de vibração características do polipirrol (c). As bandas em 1559 cm^{-1} e em 1473 cm^{-1} são referentes ao estiramento das ligações C=C e C-C dos anéis do polipirrol (FU; MANTHIRAM, 2012; TABACIAROVÁ et al., 2015). Já em 1184 cm^{-1} , tem-se uma banda de vibração dos anéis do PPI, associada ao estiramento da ligação C-N (REUNG-U-RAI et al., 2008; FU; MANTHIRAM, 2012; MINISY et al., 2019). Vibrações de deformação angular no plano das ligações C-H e N-H são observadas em 1314 cm^{-1} e 1046 cm^{-1} (FU; MANTHIRAM, 2012; CÍKOVÁ et al., 2018; MINISY et al., 2019). Já em relação às bandas de deformação angular fora do plano, as quais são relativas às ligações C-H, podem ser observadas em 965 cm^{-1} e 910 cm^{-1} (ALVES et al., 2013; SUNILKUMAR et al., 2019b).

Por fim, em relação às amostras de ABS/PPI (APS), também pode-se observar a presença de bandas características do polipirrol (d). As bandas em 1556 cm^{-1} e em 1473 cm^{-1} são referentes estiramento das ligações C=C e C-C dos anéis do polipirrol (FU; MANTHIRAM, 2012; TABACIAROVÁ et al., 2015). Em 1185 cm^{-1} , tem-se uma banda de vibração dos anéis do PPI, associada ao estiramento da ligação C-N (REUNG-U-RAI et al., 2008; FU; MANTHIRAM, 2012; MINISY et al., 2019). Vibrações de deformação angular no plano das ligações C-H e N-H são observadas em 1315 cm^{-1} e 1047 cm^{-1} e (FU; MANTHIRAM, 2012; CÍKOVÁ et al., 2018; MINISY et al., 2019). Já em relação às bandas de deformação angular fora do plano, as quais são relativas às ligações C-H, podem ser observadas em 966 cm^{-1} e 910 cm^{-1} (ALVES et al., 2013; SUNILKUMAR et al., 2019b). De forma bastante similar, os picos encontrados no recobrimento utilizando o $FeCl_3$ como oxidante, também foram encontrados para o oxidante APS.

4.6 ENSAIO DE TRAÇÃO

Na Figura 49 é possível visualizar os corpos de prova obtidos após o recobrimento das amostras com polímero condutor. Assim como nas amostras quadradas, foi possível observar por inspeção visual, o padrão de coloração das amostras para ambos os agentes oxidantes do polipirrol. Para os corpos de prova do ensaio de tração, as amostras de ABS foram submetidas a 24 horas de recobrimento.

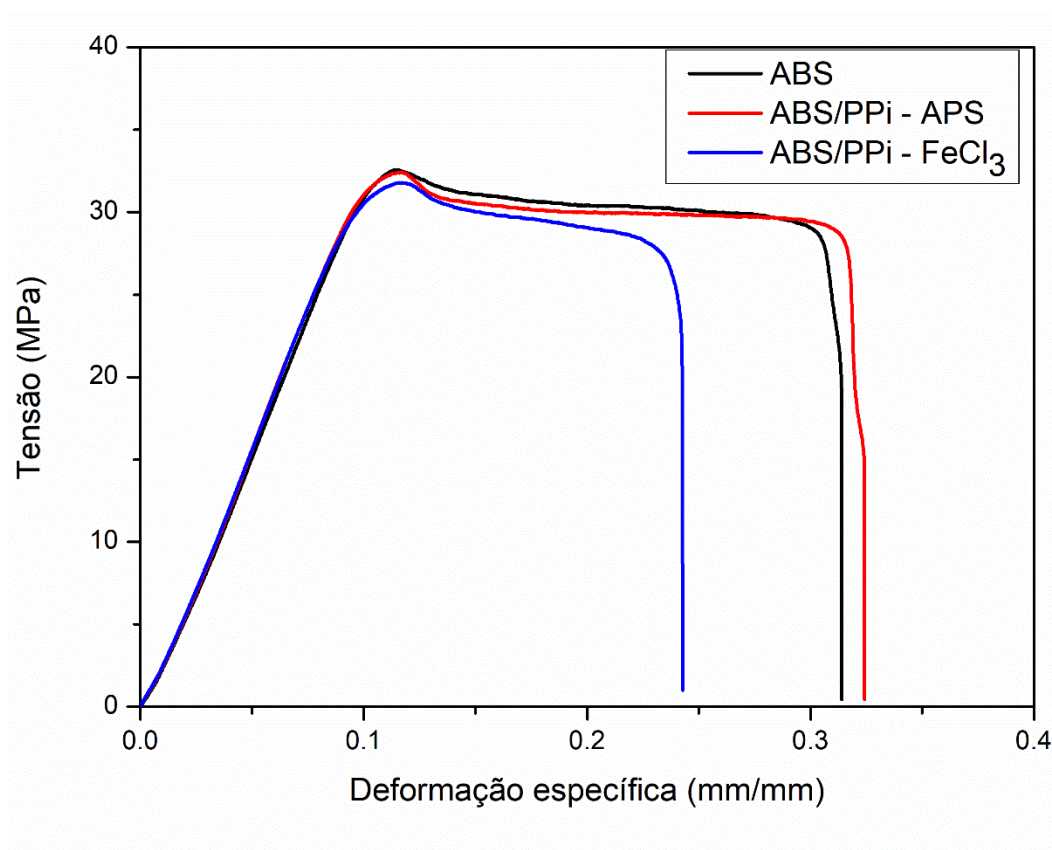
Figura 49 - Corpos de provas de ABS puro (a), ABS/PPi (APS) (b) e ABS/PPi ($FeCl_3$) (c) – 24 horas de recobrimento.



Fonte: O autor (2021).

Os resultados obtidos nos ensaios de tração são apresentados nas curvas de tensão x deformação, conforme a Figura 50:

Figura 50 - Diagrama Tensão-deformação referente aos corpos de prova de ABS e ABS recoberto com polipirrol utilizando diferentes agentes oxidantes.



Fonte: O autor (2021).

Os valores encontrados para tensão, limite de escoamento e taxa de deformação para o ABS puro estão de acordo com os valores encontrados na literatura (ŽUR et al., 2020). Os valores médios obtidos, bem como seus respectivos desvios padrão são exibidos de forma mais detalhada na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados do ensaio de tração dos corpos de prova de ABS e ABS recoberto com polipirrol.

Resultados do ensaio de tração				
Amostra	Tensão Limite de Escoamento (σ_E) [MPa]	Tensão Limite de Ruptura (σ_R) [MPa]	Módulo de Young (E) [MPa]	Alongamento até a Ruptura (%)
ABS	32,65 ± 0,26	29,45 ± 0,44	322,58 ± 6,35	0,29 ± 0,05
ABS/PPi (APS)	32,07 ± 0,76	28,37 ± 0,85	321,37 ± 4,07	0,25 ± 0,03
ABS/PPi ($FeCl_3$)	31,93 ± 0,32	28,43 ± 0,80	324,13 ± 5,06	0,20 ± 0,05

Fonte: O autor (2021).

Para o ABS com 100% de preenchimento (230°C/100°C), Žur et al. (2020) encontraram o valor de 34,02 MPa para a tensão limite de escoamento e deformação específica na ruptura de 0,127 mm/mm. O valor médio obtido no ensaio de tração, para a tensão limite de escoamento, foi 4,0% menor, quando comparado com a literatura. Essa diferença, possivelmente é devida a variabilidade dos fornecedores de filamentos de ABS e da temperatura da mesa (BANJANIN et al., 2018), que para o ensaio aqui em análise, foi de 10°C a menos.

Outros estudos corroboram com a faixa de valores obtidos para o limite de tensão de escoamento, deformação específica e limite de resistência a tração (RODRIGUEZ; THOMAS; RENAUD, 2003; ALVAREZ; LAGOS; AIZPUN, 2016).

Conforme os valores estimados na Ficha Técnica do Filamento de ABS Premium da 3D Fila, a tensão limite de escoamento indicada é de 42,2 MPa (430 Kgf/cm²) e a deformação específica é de 0,3 mm/mm. Quando comparados aos valores das fichas técnicas, os valores médios obtidos no ensaio de tração foram 19,4% menor para a tensão limite de escoamento e 3% maior para a deformação específica de ruptura. Uma das possíveis justificativas para essa diferença, pode ser o conteúdo de composição do ABS fornecido. Visto que a proporção de estireno, acrilonitrila e butadieno interfere nas propriedades mecânicas. Por exemplo, se a composição possuir mais estireno, o material é mais rígido. Se a composição possuir mais butadieno, o material terá uma maior flexibilidade na cadeia.

Para o caso dos corpos de provas de ABS/PPI (APS), os valores encontrados para as tensões limite de escoamento, ruptura e módulo de Young tiveram variações muito baixas quando comparadas aos valores dos corpos de prova de ABS. Para σ_E , houve uma redução de 1,8%. Para σ_R , a redução foi de 3,7% e para E a redução foi de 0,4%. É válido notar, que os valores obtidos no ensaio do ABS recoberto com PPI, estão dentro da faixa estabelecida pelo desvio-padrão, sendo assim, é possível dizer que o recobrimento com polímero condutor não afetou significativamente as propriedades mecânicas do ABS puro.

Dessa forma, pode-se dizer que a adição do recobrimento e dos oxidantes não afetaram significativamente as propriedades mecânicas, uma vez que todos os valores estão dentro do erro experimental, ou seja, não se tem influência no tipo de oxidante.

4.7 VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

- **ANÁLISE DA SOLUÇÃO DE MELHOR DESEMPENHO**

Conforme mostrado na Figura 51, o estudo comparativo dos voltamogramas cíclicos foi usado para avaliar as propriedades eletroquímicas das amostras de eletrodos de ABS/PPI ($FeCl_3$) com 24 horas de recobrimento. A forma das curvas dos voltamogramas cíclicos para os diferentes eletrodos preparados varia consideravelmente. Para o caso dos eletrólitos em KCl 1 M, mesmo com diferentes taxas de escaneamento, a curva não apresentou uma mudança significativa de área da na região interna.

Sabe-se que a forma de um voltamograma pode ser fortemente afetada pela taxa de varredura adotada, como resultado do fato de que nos pseudocapacitores os mecanismos de superfície / volume estão relacionados à distribuição de defeitos de poro / volume (ELGRISHI et al., 2017; LIU et al., 2018). Consequentemente, para extrair informações relevantes sobre os processos predominantes de armazenamento de energia seja seguindo os princípios de Faraday ou não, é importante comparar as respostas eletroquímicas que foram obtidas usando a mesma taxa de varredura.

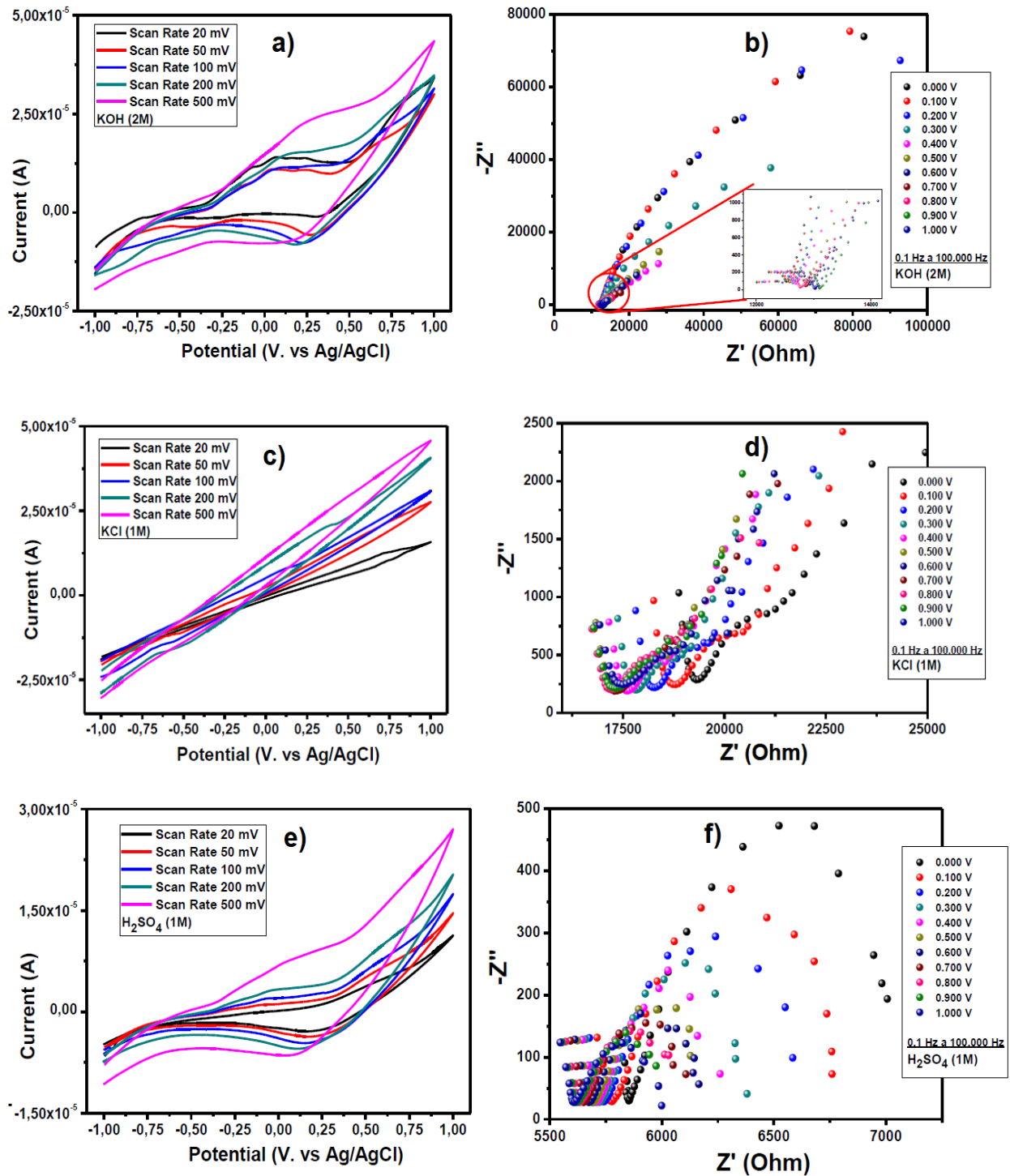
Para o caso das amostras em forma de barra, foi possível verificar a partir dos voltamogramas cíclicos plotados que o potencial de oxidação do polipirrol é dependente da taxa de varredura usada. Fixando-se o parâmetro do potencial aplicado nas amostras, foi possível notar que o valor da amplitude de corrente obtida é cresce com o aumento da taxa de varredura aplicada.

Analisando sobre a perspectiva do mesmo valor de potencial aplicado e da mesma taxa de varredura, a amostra imersa na solução de KOH 2,0 M apresentou a melhor performance elétrica no que diz respeito ao valor do pico de corrente elétrica obtido e ao formato da curva do voltamograma cíclico que mais se aproximou do formato retangular. Quando comparado ao eletrólito imerso em H_2SO_4 1,0 M, a corrente de pico do eletrólito em KOH 2,0 M ainda foi maior para a mesma taxa de varredura e potencial. O formato das curvas dos voltamogramas cíclicos assemelhou-se a outros estudos presentes na literatura (BRYAN et. al, 2016; PATTANANUWAT & DUANGDAO, 2017).

Conforme presente na Figura 51, é válido notar que os formatos das curvas costumam variar conforme o meio, conforme exemplificado na literatura (NOH et. al, 2003). Um dos fatores que interferem diretamente no formato da curva e nos valores de correntes de pico de oxidação e redução é a alcalinidade do meio (SAMUKAITE-BUBNIENE et. al, 2020).

É conhecido que quando os mecanismos capacitivos são dominantes (ou seja, em uma resposta EDLC), as curvas VC apresentam uma forma mais retangular, com distorções - como um comportamento prolato ou uma forma cônica - sendo associadas a processos pseudocapacitivos (JIANG; LIU, 2019).

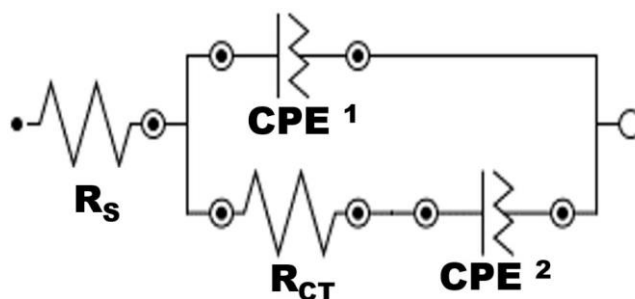
Figura 51 - Voltamogramas cíclicos e diagramas de Nyquist de amostras esbeltas de ABS/PPi ($FeCl_3$) com 24 horas de recobrimento em KOH 2,0M (a) e (b), KCl 1,0M (c) e (d), H_2SO_4 1,0M (e) e (f).



Fonte: O autor (2021).

A fim de facilitar a interpretação dos dados experimentais de impedância, frequentemente faz-se uso de modelos de circuito equivalentes (LISDAT; SCHÄFER, 2008). O presente trabalho fez uso do circuito de Randles modificado, como visto na Figura 52, sendo aplicado para determinar os parâmetros elétricos para determinada concentração de analitos (KREYSA, OTA E SAVINELL, 2014; FARIDBOD, NOROUZI E GANJALI, 2015). Sua estrutura compreende a resistência da solução eletrolítica (R_s) e uma combinação paralela da capacitância de dupla camada elétrica (CPE^1), resistência a transferência de carga (R_{CT}) e o elemento de fase constante (CPE^2). (CHANG E PARK, 2010; SCHOLZ, 2010B). Pode-se denominá-lo de modificado, pois no lugar do parâmetro CPE^2 , o circuito de *Randles* apresenta a Impedância de *Warburg* (Z_w).

Figura 52 - Representação do circuito equivalente de Randles modificado.



Fonte: O autor (2021).

Tabela 6 - Análise do circuito equivalente para a barra esbelta de ABS recoberta com PPI ($FeCl_3$) em KCl - 1 M.

Solução Eletrolítica	Potencial Aplicado (V)	$R_{CT}(k\Omega)$	CPE^1 (μ Mho)	CPE^2 (μ Mho)	$R_s(k\Omega)$
KCl (1 M)	0,0	3,50	33,9	269	19,0
	0,1	3,01	44,2	231	18,4
	0,2	2,87	52,4	216	18,1
	0,3	2,72	66,8	225	17,5
	0,4	2,31	60,4	251	17,4
	0,5	2,10	39,4	302	17,1
	0,6	2,09	38,8	375	17,2
	0,7	1,57	28,8	340	17,2
	0,8	2,61	59,5	363	17,0
	0,9	2,47	43,6	298	17,1
	1,0	1,02	81,5	208	15,4

Fonte: O autor (2021).

Tabela 7 - Análise do circuito equivalente para a barra esbelta de ABS recoberta com PPI
($FeCl_3$) em KOH - 2 M.

Solução Eletrolítica	Potencial Aplicado (V)	$R_{CT}(k\Omega)$	CPE^1 (Mho)	CPE^2 (Mho)	$R_S(k\Omega)$
KOH (2 M)	0,0	187	6,00 μ	19,8 μ	12,5
	0,1	176	6,78 μ	18,7 μ	12,5
	0,2	158	7,93 μ	18,7 μ	12,8
	0,3	1,82	12,7 μ	9,97 μ	11,1
	0,4	2,03	14,6 μ	58,8 μ	12,7
	0,5	0,58	32,1 μ	30,9 μ	12,4
	0,6	0,448	2,66 n	108 μ	12,4
	0,7	0,379	2,50 n	222 μ	12,5
	0,8	0,433	9,22 n	423 μ	12,3
	0,9	0,426	2,26 n	709 μ	12,6
	1,0	0,375	10,1 n	1,02 m	12,6

Fonte: O autor (2021).

Tabela 8 - Análise do circuito equivalente para a barra esbelta de ABS recoberta com PPI
($FeCl_3$) em H_2SO_4 - 1 M.

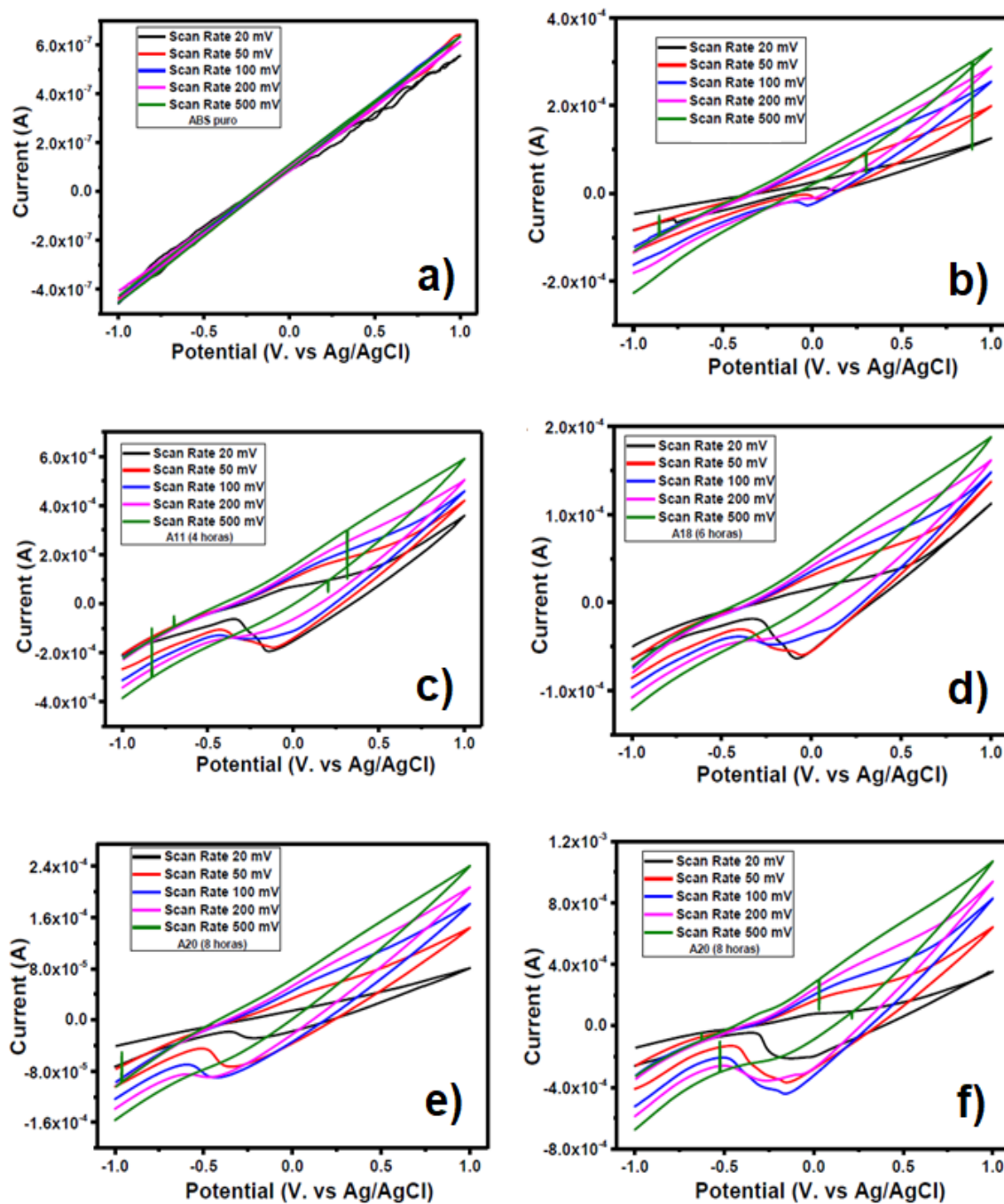
Solução Eletrolítica	Potencial Aplicado (V)	$R_{CT}(k\Omega)$	CPE^1 (μ Mho)	CPE^2 (Mho)	$R_S(k\Omega)$
H_2SO_4 (1 M)	0,0	4,07	368	6,86 μ	4,44
	0,1	1,03	50,2	110 k	5,80
	0,2	0,897	59,5	110 k	5,75
	0,3	0,728	57,3	30,2 m	5,72
	0,4	0,611	66,9	172 m	5,71
	0,5	0,575	65,9	5,54 m	5,70
	0,6	0,569	81,7	7,57 m	5,66
	0,7	0,521	76,3	40,0 m	5,63
	0,8	0,425	53,1	9,25 m	5,64
	0,9	0,384	74,6	28,1 m	5,61
	1,0	0,138	180	39,6 n	0,422

Fonte: O autor (2021).

Analisando os resultados dos parâmetros obtidos do circuito equivalente, foi possível notar que a partir da variação do potencial aplicado nos 3 meios, a resistência de contato (R_{CT}) que apresentou a queda mais expressiva foi a de solução eletrolítica de KOH 2M. Enquanto nenhum potencial era aplicado, o valor de $R_{CT} = 187 k\Omega$, quando foi aplicado um potencial de 1 V, o valor de $R_{CT} = 0,375 k\Omega$, uma redução de 99,8% do seu valor inicial.

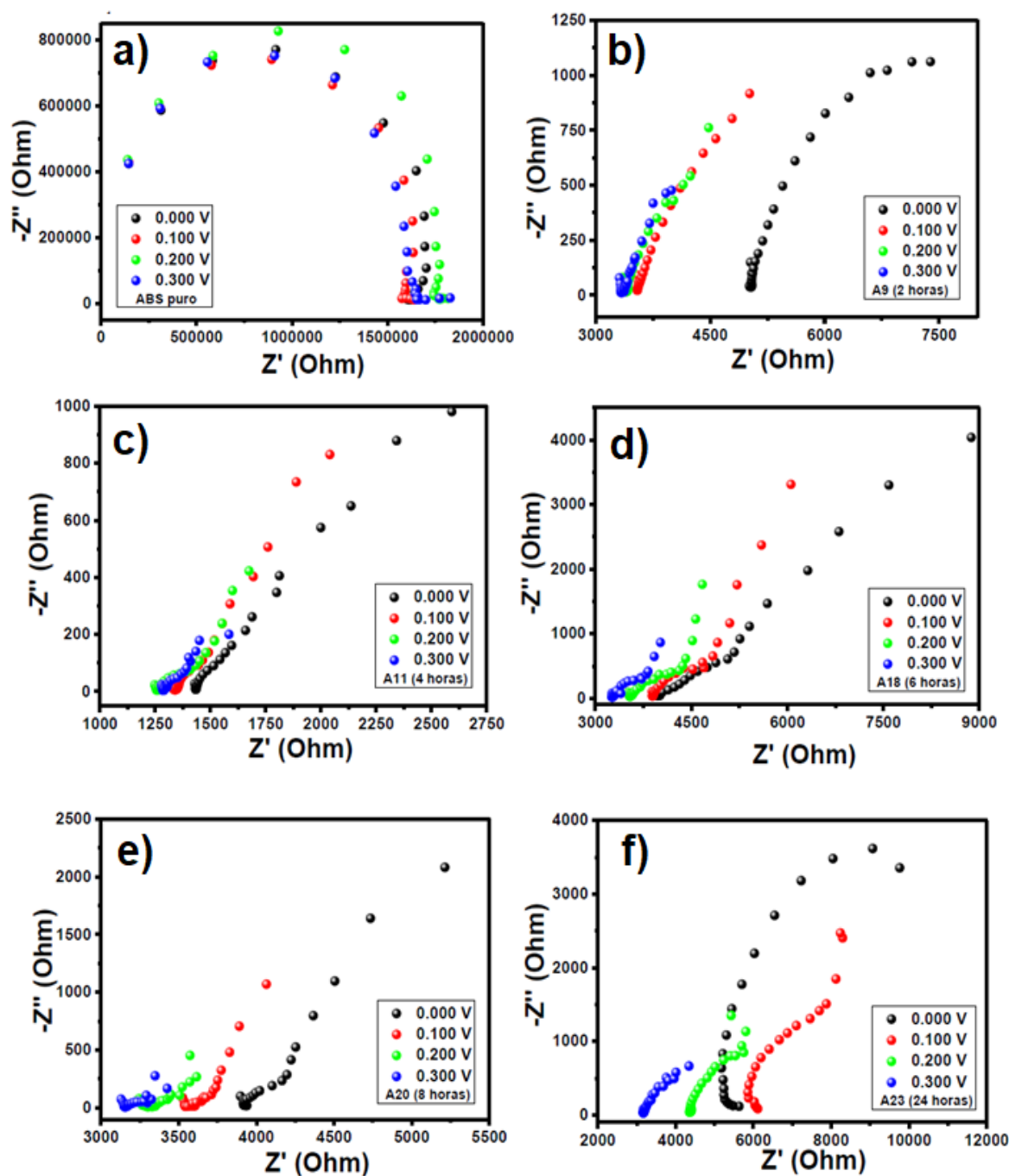
- AMOSTRAS QUADRADAS

Figura 53 - Voltamogramas cíclico de amostras quadradas de ABS Puro (a) e ABS/PPI ($FeCl_3$) com recobrimento de 2 horas (b), 4 horas (c), 6 horas (d), 8 horas (e) e 24 horas (f) analisadas em KOH 2M.



Fonte: O autor (2021).

Figura 54 - Diagramas de Nyquist de amostras quadradas de ABS Puro (a) e ABS/PPI ($FeCl_3$) com recobrimento de 2 horas (b), 4 horas (c), 6 horas (d), 8 horas (e) e 24 horas (f) analisadas em KOH 2M.



Fonte: O autor (2021).

Como foi possível observar, as propriedades eletroquímicas das nanopartículas de PPI foram examinadas por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os espectros do voltograma cíclico do eletrodo ABS/ PPI ($FeCl_3$) em diferentes taxas de varredura são mostrados na Figura 53. É possível notar que com o aumento das taxas de varredura, a densidade da corrente também aumentou. Além disso, é possível notar que o formato da curva passa a contemplar uma maior área e um formato mais próximo do retangular, na medida em que as amostras foram expostas a um maior tempo de recobrimento na solução de polímero condutor.

Eletrodos baseados em PPI são geralmente conhecidos por mostrar comportamento redox faradaico em potenciais acima de 0,6 V. (HEPOWIT et. al, 2012) A posição do pico redox muda com o aumento do tempo de deposição de PPI nas amostras de ABS, para produzir uma faixa estreita de potencial entre os picos catódico e anódico, indicando um aumento de capacitância.

Conforme presente nos voltogramas cíclicos da Figura 53, na medida em que analisamos amostras com maiores tempos de recobrimento de polipirrol, é possível notar a presença dos picos catódicos na região de -0,5 a -0,0 V que são caracterizados pela transição redox de PPI em seus estados de oxidação.

5 CONCLUSÃO

Através da polimerização *in-situ*, foi possível realizar o recobrimento efetivo das amostras de ABS, produzidas via manufatura aditiva. A partir dos diferentes tempos de exposição das amostras ao polímero condutor polipirrol (PPI), foi possível perceber a mudança na tonalidade via inspeção visual. As amostras de ABS recobertas com PPI apresentaram caráter condutor. No que diz respeito ao oxidante utilizado, para o mesmo intervalo de tempo, as peças recobertas com o cloreto férrico ($FeCl_3$) apresentaram melhor desempenho em termos de condutividade. Foi possível perceber também a dependência da condutividade atrelada ao tempo de recobrimento das amostras. A distribuição das nanopartículas de polipirrol também se mostrou mais homogênea para tempos de recobrimento maiores, podendo-se constatar tal fato através da análise via MEV. A partir do ensaio de ângulo de contato, foi possível analisar o caráter hidrofílico das peças recobertas com PPI para ambos oxidantes utilizados, notou-se também, que as peças que utilizaram o APS como oxidante apresentaram maior caráter hidrofílico. Em relação às propriedades mecânicas das peças de ABS, as mesmas não sofreram alterações significativas após o recobrimento com o polipirrol, independentemente do oxidante utilizado. A manutenção das propriedades mecânicas das peças é um importante resultado do estudo, pois, representa uma boa solução de compromisso entre a combinação de propriedades elétricas e mecânicas. Foi possível constatar e reiterar a presença do polipirrol nas amostras recobertas através do ensaio de FTIR, os picos de transmitância detectados para ambos oxidantes ficaram muito próximos ao longo de todo o espectro. Através das técnicas de EIE e VC foi possível constatar que o eletrólito imerso em KOH 2,0M apresentou a melhor performance elétrica no que tange o valor do pico de corrente elétrica obtido. Além disso, para o eletrólito imerso em KOH 2,0M, a curva do voltamograma cíclico foi a que mais se aproximou da forma retangular, indicando o ganho de capacitância. Foi possível verificar que a posição do pico redox muda com o aumento do tempo de deposição de PPI nas amostras de ABS, para produzir uma faixa estreita de potencial entre os picos catódico e anódico, indicando um aumento de capacitância. Diante dos pontos listados anteriormente, foi possível verificar eficiência do recobrimento do ABS com PPI a partir dos agentes oxidantes propostos e caracterizar o compósito suas propriedades químicas, superficiais, elétricas e mecânicas.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos ao longo do presente trabalho demonstram um potencial do uso do polipirrol associado a substratos fabricados via manufatura aditiva em ABS. Para atividades futuras, sugere-se a possibilidade de testar tais comportamentos elétricos e resistivos com novas geometrias, para entender a capacidade condutora das amostras frente a formas geométricas mais complexas. Outro ponto de melhoria que pode ser analisado, é na possibilidade de produzir peças com preenchimentos de impressão diferentes de 100%, conforme visto nesse trabalho. Em trabalhos futuros, é possível testar preenchimentos de 25% e 50% através da configuração do *infill* da peça, visto que o objetivo do recobrimento é garantir condutividade elétrica superficial, seria possível analisar a otimização da massa interna de ABS via processos de manufatura aditiva, conferindo maior leveza e menor custo de material na fabricação de protótipos condutores. Por fim, uma outra abordagem que pode ser experimentada em estudos futuros, diz respeito a capacidade de testar recobrimentos consecutivos de polipirrol com outros polímeros condutores.

REFERÊNCIAS

- ABOURAYANA, H.; DOBBYN, P., & DOWLING, D. **Enhancing the mechanical performance of additive manufactured polymer components using atmospheric plasma pre-treatments**. *Plasma Processes and Polymers*, 2017, 15(3), 1700141.
- ANDRIENKO, D. Cyclic Voltammetry. **Cyclic Voltammetry**, p. 1–12, 2008.
- AGO, H.; PETRITSCH, K.; SHAFFER, M.S.P.; WINDLE, A.H.; FRIEND, R.H. **Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices**. *Advanced Materials*. 1999, 11, 1281–1285.
- AGUIAR, M. F.; LEAL, A. N.R.; MELO, C. P.; ALVES, K. G. B. **Polypyrrole-coated electrospun polystyrene films as humidity sensors**, *Talanta*, Volume 234, 2021, 122636
- AHN, S.H.; MONTERO, M.; ODELL, D.; ROUNDY, S.; WRIGHT P.K. (2002). Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. *Rapid Prototyping Journal*, 8(4), 248–257.
- AILIN, G.; ZHAO, F.; WANG, F.; ZHANG, G.; ZHAO, S. CUI, J.; YAN, Y. (2019). **Highly Conductive and Light-weight Acrylonitrile- Butadiene-Styrene Copolymer/Reduced Graphene Nanocomposites with Segregated Conductive Structure**. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 122.
- AKHTAR K.; KHAN S.A.; KHAN S.B.; ASIRI A.M. (2018) **Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization**. In: Sharma S. (Eds) *Handbook of Materials Characterization*. Springer, Cham.
- ALASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. n. 32, p. Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, 1999.
- ALCARAZ-ESPINOZA, J. J.; CHÁVEZ-GUAJARDO, A. E.; MEDINA-LLAMAS, J. C.; ANDRADE, C. A. S.; MELO, C. P. **Hierarchical composite polyaniline-(electrospun polystyrene) fibers applied to heavy metal remediation**. *ACS Applied Materials & Interfaces* (Print), v. 7, p. 7231-7240, 2015.
- ALCARAZ-ESPINOZA, J. J.; MELO, C. P.; OLIVEIRA, H. P. Fabrication of Highly Flexible Hierarchical Polypyrrole/Carbon Nanotube on Eggshell Membranes for Supercapacitors. *ACS Omega*, v. 2, p. 2866-2877, 2017.
- ALIC, A.; ZITKO, R. **Physics of 3D printing**. Seminar, 2017.
- ALLUM, J.; MOETAZEDIAN, A; GLEADALL, A.; SILBERSCHMIDT, V. (2020). **Interlayer bonding has bulk-material strength in extrusion additive manufacturing: New understanding of anisotropy**. *Additive Manufacturing*. 34. 101297.

ALMEIDA, V. H. M.; PISANI, M. B.; CAMARGO, J. C.; SOUSA, E. F. M.; GOMES, V.; ALMEIDA, E. C. (2020). **Metallic Surface Coating of Polymeric Parts Produced by Additive Manufacturing Process**. Materials Science Forum, 1012, 453–458.

ALVAREZ, K.; LAGOS, R.; AIZPUN, M. (2016). **Investigating the influence of infill percentage on the mechanical properties of fused deposition modelled ABS parts**. Ingeniería e Investigación. 36. 110-116.

ALVES, K. G. B. et al. Magnetite/polypyrrole hybrid nanocomposites as a promising magnetic resonance imaging contrast material. Journal of Applied Polymer Science, v. 128, n. 5, p. 3170-3176, 2013.

AMROSE, S. (2008). **Electrochemical arsenic remediation for rural Bangladesh**.

AMUKAITE-BUBNIENE, U.; VALIŪNIENĖ, A.; BUCINSKAS, V.; GENYS, P.; RATAUTAITE, V.; RAMANAVICIENE, A.; RAMANAVICIUS, A. (2020). **Towards supercapacitors: Cyclic voltammetry and fast Fourier transform electrochemical impedance spectroscopy based evaluation of polypyrrole electrochemically deposited on the pencil graphite electrode**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 125750.

ANGELI, A. **Sopra il nero del pirrolo. Nota preliminare**. Rend. Accad. Lincei, 1915, 24, 3-6; Gazzetta Chimica Italiana, 1916, 46(II), 279-283.

ANGELI, A.; LUTRI, C. **Ricerche sopra i neri di pirrolo. (VII)**. Gazzetta Chimica Italiana, 1921, 51(I), 31-34.

ASTM, ASTM D638-14: Standard Test Method For Tensile Properties of Plastics, 2014

AREIR, M.; XU, Y.; HARRISON, D.; FYSON, J. **3D printing of highly flexible supercapacitor designed for wearable energy storage**. Materials Science and Engineering: B, Volume 226, 2017, Pages 29-38.

ATES, M. (2016) **A review on conducting polymer coatings for corrosion protection**, Journal of Adhesion Science and Technology, 30:14, 1510-1536

ATES, M.; KARAZEHIRA, T.; SARAC, A. (2012). **Conducting Polymers and their Applications**. Current Physical Chemistry. 2. 224-240

ATES, M.; SARAC, A.S. **Electrochemical impedance spectroscopic study of polythiophenes on carbon materials**. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2011, 50 (11), 1130–1148

BALANI, K. **Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers**. (2015).

BALEG, A.A. et al. (2019) **Conducting Polymers and Composites**. In: Jafar Mazumder M., Sheardown H., Al-Ahmed A. (eds) **Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series**. Springer, Cham.

BĂNICĂ, F. G. Dynamic Electrochemistry Transduction Methods. p. 1–56, 2012a.

BANJANIN, B.; VLADIĆ, G. & PÁL, M.; BALOS, S.; DRAMICANIN, M.; RACKOV, M.; KNEŽEVIĆ, I. (2018). **Consistency analysis of mechanical properties of elements produced by FDM additive manufacturing technology**. *Matéria* (Rio de Janeiro). 23.

BASHIR, T., FAST, L., SKRIFVARS, M., & PERSSON, N.K. **Electrical resistance measurement methods and electrical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated conductive fibers**. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(4), p. 2954–2961, 2011.

BASI RESEARCH PRODUCTS. **Cyclic Voltammetry - Data Analysis**. 2018. Disponível em: <https://www.basinc.com/manuals/EC_epsilon/Techniques/CycVolt/cv_analysis>. Acesso em: 06 de maio de 2018.

BAUER, H. H. Alternating current polarography and tensammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 1, p. 363–378, 1959.

BENSEDDIK, E.; MAKHLONKI, M.; BERNEDE, J.C.; LEFRANT, S.; PRON, A. **XPS studies of environmental stability of polypyrrole-poly (vinyl alcohol) composites**, *Synth. Met.* 72 (3) (1995) 237–242.

BERCKER, H.; LOCASCIO, L. E. **Polymer microfluidic devices**, *Talanta*, Volume 56, Issue 2, 2002, Pages 267-287

BILAL S. (2014) Cyclic Voltammetry. In: KREYSA G., OTA K., SAVINELL R.F. (EDS) **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. Springer, New York, NY.

BOBADE, R. (2011). **Polythiophene composites: A review of selected applications**. *Journal of Polymer Engineering*. 31.

BOLTO, B. A.; MCNEILL, R.; WEISS, D. E. **Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole**. *Australian Journal of Chemistry*, 1963, 16, 1090-1103.

BOLTO, B. A.; WEISS, D. E. **Electronic Conduction in Polymers. II. The Electrochemical Reduction of Polypyrrole at Controlled Potential**. *Australian Journal of Chemistry*, 1963, 16, 1076-1089.

BRENKEN, B.; BAROCIO, E.; FAVALORO, A.; KUNC, V.; PIPES, R.B. **Fused filament fabrication of fiber-reinforced polymers: A review**. *Addit Manuf*, n. 21, p. 1-16, 2018.

BROOKE, R.; EDBERG, J.; SAY, M.; SAWATDEE, A.; GRIMOLDI, A.; ÅHLIN, J.; GUSTAFSSON, G.; BERGGREN, M.; ENGQUIST, I.; (2019). **Supercapacitors on Demand: All-Printed Energy Storage Devices with Adaptable Design**. *Flexible and Printed Electronics*. 4.

BROOKE, R.; MITRAKA, E.; SARDAR, S.; SANDBERG, M.; SAWATDEE, A.; BERGGREN, M.; CRISPIN, X.; JONSSON, M. (2017). **Infrared electrochromic**

conducting polymer devices. Journal of Materials Chemistry C. 5. 10.1039/C7TC00257B.

BRYAN, A.M; SANTINO, L.M.; LU, Y.; ACHARYA, S.; D'ARCY, J.M. **Conducting polymers for pseudocapacitive energy storage**, Chemistry of Materials, 28 (2016) 5989–5998.

CAMPO, E. A. **3 - Thermal Properties of Polymeric Materials**, In Plastics Design Library, Selection of Polymeric Materials, William Andrew Publishing, 2008, Pages 103-140.

CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª edição., São Paulo: Artliber, 2002.

CARRAHER-JUNIOR, C. E. **Seymour/Carraher's Polymer Chemistry**. 6a ed. [S.I.]: Marcel Dekker, Inc, 2003.

CASSIE, A.B.D.; BAXTER, S. **Wettability of porous surfaces**. Transactions of the Faraday Society. 1944, 40:546–550

CHANG, J.K.; TSAI, W.T. **Material characterization and electrochemical performance of hydrous manganese oxide electrodes for use in electrochemical pseudocapacitors**. Journal of the Electrochemical Society. 2003, 150, A1333–1338.

CHANG, B. Y.; PARK, S. M. Electrochemical impedance spectroscopy. **Annual review of analytical chemistry**, v. 3, p. 207–229, 2010.

CHÁVEZ-GUAJARDO, A. E. ; MEDINA-LLAMAS, J. C. ; MAQUEIRA, L.; ANDRADE, C. A.S. ; ALVES, K.G.B. ; MELO, C. P. . **Efficient removal of Cr (VI) and Cu (II) ions from aqueous media by use of polypyrrole/maghemite and polyaniline/maghemite magnetic nanocomposites**. Chemical Engineering Journal (1996), v. 281, p. 826-836, 2015.

Chemistry LibreTexts. **How an FTIR Spectrometer Operates (2020)**. Disponível em: < <https://chem.libretexts.org/@go/page/1844>>. Acesso em: 02 de abril de 2021.

CHEN, Z.; LI, Z.; LI, J.; LIU, C.C.; LAO, C.; FU, Y.; LIU, C.C.; LI, Y.; WANG, P.; HE, Y. **3D printing of ceramics: a review**. Journal of the European Ceramic Society, 39 (2019), pp. 661-687

CHENG, X.; PAN, J.; ZHAO, Y., LIAO, M.; PENG H. **Gel polymer electrolytes for electrochemical energy storage**. Adv. Energy Mater. 2018; 8:1702184.

CÍKOVÁ, E. et al. Conducting electrospun polycaprolactone/polypyrrole fibers. Synthetic Metals, v. 235, p. 80-88, 2018.

CORAPI, D., MORETTINI, G., PASCOLETTI, G., ZITELLI, C. (2019). **Characterization of a Polylactic acid (PLA) produced by Fused Deposition Modeling (FDM) technology**. *Procedia Structural Integrity*, 24: 289-295

CURRAN, D.; GRIMSHAW, J.; PERERA, S. D. **Poly (pyrrole) as a Support for Electrocatalytic Materials**. *Chemical Society Reviews*, 1991, 20, 391-404.

DELAHAY, P. Double Layer and Electrode Kinetics. v. 280, n. 4, 1965.

DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P., **Electrochemical Polymerization of Pyrrole**. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1979, 635-636.

EBNESAJJAD S. **Chemical Resistance of Thermoplastics**, 2016, Series Editor, *Plastics Design Library*.

ELAKKAD, A. (2019). 3D Technology in the Automotive Industry. *International Journal of Engineering Research and*. V8

ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K.J.; MCCARTHY, B.D.; ROUNTREE, E.S.; EISENHART, T.T.; DEMPSEY, J.L. **A practical beginner's guide to cyclic voltammetry**, *Journal of Chemical Education* 95 (2017) 197–206.

ERYILDIZ, M. (2021) **Effect of Build Orientation on Mechanical Behaviour and Build Time of FDM 3D-Printed PLA Parts: An Experimental Investigation**. 5. 116-120.

ES-SAID, O. S.; FOYOS, J.; NOORANI, R.; MENDELSON, M.; MARLOTH, R.; B. PREGGER, A. (2000) **Effect of Layer Orientation on Mechanical Properties of Rapid Prototyped Samples**, *Materials and Manufacturing Processes*, 15:1, 107-122.

EUN, G. L.; YONG, J. G.; SUNG-EUN L.; HYUN-JAE, N.; CHANGIK, I.; HEEBAE, K.; YOUN, S. K. **Conductive Polymer-Assisted Metal Oxide Hybrid Semiconductors for High-Performance Thin-Film Transistors**. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021** 13 (7), 8552-8562.

FAGGIOLI, E.; RENA, P.; DANIEL, V.; ANDRIEU, X.; MALLANT, R.; KAHLEN, H. **Supercapacitors for the energy management of electric vehicles**. *Journal of Power Sources* 1999, 84, 261–269.

FARGHALY, O. A.; HAMEED, R. S. A.; ABU-NAWWAS, A.-A. H. **Analytical Application Using Modern Electrochemical Techniques**. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 9, n. 2014, p. 3287–3318, 2014

FARIDBOD, F.; NOROUZI, P.; GANJALI, M. R. Principles of Electroanalytical Methods. In: BARBOOTI, M. (Ed.). **Environmental Applications of Instrumental Chemical Analysis**. [s.l.] Apple Academic Press, 2015. p. 137–186.

FELDMAN, D. **Polymer History**. Designed Monomers and Polymers, 11(1), 2008, 1–15.

FELIX, J. F. **Síntese e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco e Polianilina para Aplicações em Heterojunções Semicondutoras**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

FERREIRA, A. C.; DINIZ, M. F.; MATTOS, E. C. FT-IR methodology (transmission and UATR) to quantify automotive systems. **Polímeros**, São Carlos, v. 28, n. 1, p. 6-14, Mar. 2018.

FU, Y.; MANTHIRAM, A. (2012). **Sulfur-Polypyrrole Composite Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries**. RSC Advances.. 2. 5927-5929.

FULARI, V. J.; THOMBARE, J. V.; KADAM, A. B. "Chemical oxidative polymerization and characterization of polypyrrole thin films for supercapacitor application" *2013 International Conference on Energy Efficient Technologies for Sustainability*, 2013, pp. 1068-1071

GARCIA, M. F. K. S.; ANDRADE, C.A.S. ; MELO, C. P. ; GOMES, D. S. ; SILVA, L.G.; DIAS, R. V. ; BALBINO, V. Q. ; OLIVEIRA, M. D.L. **Impedimetric sensor for leishmania infantum genome based on gold nanoparticles dispersed in polyaniline matrix**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology (1986), v. 91, p. n/a-n/a, 2016.

GARDINI, G. P. **The Oxidation of Monocyclic Pyrroles**. Advances Heterocyclic Chemistry, 1973, 15, 67-98.

GARNER, B.; GEORGEVICH, A.; HODGSON, A.J.; LIU, L.; WALLACE, C.G. **Polypyrrole–heparin composites as stimulus-responsive substrates for endothelial cell growth**, Journal of Biomedical Materials Research. 44 (2) (1999) 121–129

GARZON-HERNANDEZ, S.; GARCIA-GONZALEZ, D.; JÉRUSALEM, A.; ARIAS, A. **Design of FDM 3D printed polymers: An experimental-modelling methodology for the prediction of mechanical properties**, Materials & Design, Volume 188, 2020.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 4ª Ed. [S.I.]: Springer, 2017.

GONZAGUINHA. **Semente Do Amanhã (Nunca Pare De Sonhar)** - Álbum: Grávido. São Paulo: EMI-Odeon: 1984, 1 disco sonoro (40 min), 33 1/3 rpm, estéreo, 12 pol.).

GORZA, F. D. S.; COSTA-PEDRO, G.; SILVA, R. J.; MEDINA-LLAMAS, J. C.; ALCARAZ-ESPINOZA, J. J; CHÁVEZ GUAJARDO, A. E.; MELO, C.P. **Electrospun polystyrene-(emeraldine base) mats as high-performance materials for dye removal from aqueous media**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 82, p. 300-311, 2018.

GULZAR, U.; GLYNN, C.; O'DWYER, C. **Additive manufacturing for energy storage: Methods, designs and material selection for customizable 3D printed batteries and supercapacitors**. *Current Opinion in Electrochemistry*, Volume 20, 2020, Pages 46-53

HAGHSEFAT, K.; TINGTING, L. (2020). **FDM 3D Printing Technology and Its Fundamental Properties**.

HALL, N. Twenty-five Years of Conducting Polymers. *Chemical Communications*. 2003, 1–4.

HANSEN J., MOE Z.H., TAN D., CHIEN O.Y. **Rapid Prototyping in Manufacturing**. In: Nee A. (eds) **Handbook of Manufacturing Engineering and Technology**. Springer, London. (2015)

HEPOWIT, L. R.; KIM, K. M.; KIM, S. H.; RYU, K. S.; LEE, Y. M.; KO, J. M. (2012). **Supercapacitive properties of electrodeposited polypyrrole on acrylonitrile–butadiene rubber as a flexible current collector**. *Polymer Bulletin*, 69(7), 873–880.

HORNICK, J. F. **How patents die: Expiring 3d printing patents**. *Robotics Business Review*, 2016

HULL, C. W. **Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography**. Depositante: 3D Systems Inc. N° 4575330. Depósito: 8 ago. 1984. Concessão: 11 mar. 1986. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/5c/a0/27/e49642dab99cf6/US4575330.pdf>> Acesso em: 10 dez. 2020

IBANEZ, J. G.; RINCÓN, M. E.; GUTIERREZ-GRANADOS, S.; CHAHMA, M.; JARAMILLO-QUINTERO, O. A.; FRONTANA-URIBE, B. A. (2018). **Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical–Chiral Sensors**. *Chemical Reviews*, 118(9), 4731–4816.

IRINA, T.; SUSHIL, K.; TIMO, K. (2018). **Characterization of Feedstock Filament Extruded from Secondary Sources of PS, ABS and PVC**.

JENSEN, W. (2008). **The Origin of the Polymer Concept**. *Journal of Chemical Education*.

JIANG, Y.; LIU, J. **Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review**, *Energy & Environmental Materials* 2 (2019) 30–37.

JONES, D. E. H. Information, Reed Business (3 October 1974). "**Ariadne**". *New Scientist*. 64 (917): 80. ISSN 0262-4079

JONES, R. A. L., **Soft condensed matter**, 2002: Oxford University Press Inc., New York.

JOHNSON, G. A.; FRENCH, J. J. **"Evaluation of Infill Effect on Mechanical Properties of Consumer 3D Printing Materials"**, *Advances in Technology Innovation.*, vol. 3, no. 4, pp. 179-184, Jul. 2018.

JOUNG, E. Y.; KWANG, S. L.; ANDRES, G.; JACOB, T.; ENRIQUE D.G.; KIMBERLY, B.; YANGMING, S.; HONG, M.; THUC-QUYEN, N.; YUEH-LIN, L. **Directly patternable, highly conducting polymers for broad applications in organic electronics.** *Proceedings of the National Academy of Sciences* Mar 2010, 107 (13) 5712-5717

KANG, H.W.; LEE, S.J.; KO, I.K.; KENGLA, C.; YOO, J.J.; ATALA, A. **A 3D bioprinting system to produce human-scale tissue constructs with structural integrity.** *Nature Biotechnology*, 34 (2016), p. 312

KANTAROS, A.; KARALEKAS D. **Fiber Bragg grating based investigation of residual strains in ABS parts fabricated by fused deposition modeling process.** *Material & Design*, 50 (2013), pp. 44-50

KARWEDSKY, K. 3D Printing for FIRST Teams. **First Tech Challenge**, 2015. Disponível em: <<http://firsttechchallenge.blogspot.com/2015/01/3d-printing-for-first-teams-3-of-8.html>>. Acesso em: 30 de março de 2021.

KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. **Determination of the specific capacitance of conducting polymer=nanotubes composite electrodes using different cell configurations.** *Electrochimica Acta* 2005, 50, 2499–2506

KIRA, W. S. **China builds world's first 3D printed villa and tallest 3D printed apartment building** (2015) Disponível em: < <https://3d-expo.ru/en/article/winsun-china-builds-world-s-first-3d-printed-villa-and-tallest-3d-printed-apartment-building>> Acesso em: 05 mar. 2021

KODAMA, H. **A Scheme for Three-Dimensional Display by Automatic Fabrication of Three-Dimensional Model.** *IEICE Transactions on Electronics (Japanese Edition)*, v. 64, n. 4, p. 237–241, 1981.

KODAMA, H. **Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer,** *Review of Scientific Instruments*, v. 52, n. 11, p. 1770–1773, 1981.

KREYSA, G.; OTA, K.; SAVINELL, R. F. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry.** New York: Springer, 2014.

KUCHARSKI, Z.; BUDROWSKI, C.; PROŃ, A. et al. **Application of Mössbauer spectroscopy to the studies of FeCl₃, SnCl₄ and SbCl₅ doped polypyrrole.** *Hyperfine Interact* 28, 789–792 (1986).

LAY, M.; THAJUDIN, N.; ABDUL HAMID, Z.; RUSLI, A.; ABDULLAH, M.; SHUIB, R. (2019). **Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and nylon 6 fabricated using fused deposition modeling and injection molding.** *Composites Part B: Engineering*. 176.

LAWRENCE, M.T.; SÉGUIN, C.; PRICE, A. **3D printed polypyrrole scaffolds for pH-dependent drug delivery for bone regeneration**. Proc. SPIE 11590, Nano-, Bio-, Info-Tech Sensors and Wearable Systems, (2021)

LEE, C.Y.; TAYLOR, A.C.; NATTESTAD, A.; BEIRNE, S.; WALLACE, G.G. **3D printing for electrocatalytic applications**. Joule, 3 (2019), pp. 1835–1849

LEE, S.; PARK, C.H. **Conductivity, superhydrophobicity and mechanical properties of cotton fabric treated with polypyrrole by in-situ polymerization using the binary oxidants ammonium Peroxodisulfate and ferric chloride**. *Textile Research Journal*. 2019; 89 (12): 2376-2394.

LEMINI, D.G., 2014, **Engineering Viscoelastic**, Springer, New York.

LI, L.; SUN. Q.; BELLEHUMEUR, C.; GU, P. **Composite modeling and analysis for fabrication of FDM prototypes with locally controlled properties**. *Journal of Manufacturing Processes* 2002; 4:129–41.

LISDAT, F.; SCHÄFER, D. The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, n. 5, p. 1555–1567, 2008.

LIU, C.G.; FANG, H.T.; LI, F.; LIU, M.; CHENG, H.M. **Single-walled carbon nanotubes modified by electrochemical treatment for application in electrochemical capacitors**. *Journal of Power Sources*. 2006, 160, 758–761.

LIU, G.; LIAO, Y.; MA, X. Thermal behavior of vehicle plastic blends contained acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) in pyrolysis using TG-FTIR. *Waste Management* **2017**, 61, 315–326.

LIU, H., HE, H., PENG, X., HUANG, B., LI, J. Three-dimensional printing of poly(lactic acid) bio-based composites with sugarcane bagasse fiber: **Effect of printing orientation on tensile performance**. *Advances in Polymer Technology* (2019), 30: 910– 922

LIU, J.; WANG J.; XU C.; JIANG, H.; LI, C.; ZHANG, L.; LIN, J.; SHEN, Z.X. **Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials design**, *Advanced Science* 5 (2018), 1700322.

LVOVICH, V. F. Impedance Analysis of Complex Systems. **Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena**, p. 113–161, 2012.

LYU, H.; LIU, J.; MAHURIN, S.; DAI, S.; GUO, Z.; SUN, X.G. (2017). **Polythiophene coated aromatic polyimide enabled ultrafast and sustainable lithium ion batteries**. *Journal of Materials Chemistry. A*. 5.

MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. Fundamentals of impedance spectroscopy. *In: Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. [s.l: s.n.]. v. 2p. 1–26.

MACHIDA, S.; MIYATA, S.; TECHAGUMPUGH, A. **Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole**, *Synthetic Metals*, Volume 31, Issue 3, 1989, 311-318.

MACIEL, B. G.; SILVA, R.J.; CHÁVEZ-GUAJARDO, A. E.; MEDINA-LLAMAS, J. C.; ALCARAZ-ESPINOZA, J. J.; MELO, C. P. **Magnetic extraction and purification of DNA from whole human blood using a γ -Fe₂O₃@Chitosan@Polyaniline hybrid nanocomposite**. *Carbohydrate Polymers*, v. 197, p. 100-108, 2018.

MACIEL, B. G.; SILVA, R. J. ; MEDINA-LLAMAS, J. C. ; CHAVEZ-GUAJARDO, A. E. ; ALCARAZ-ESPINOZA, J. J.; MELO, C.P. **Extraction of plasmid DNA by use of a magnetic maghemite-polyaniline nanocomposite**. *Analytical Biochemistry*, p. 27-35, 2019

MASTERS, W. E. **Computer automated manufacturng process and system**
Depositante: William E. Masters. N° 4665492. Depósito: 02 jul. 1984. Concessão: 12 mai. 1987. Disponível em:
<<https://patentimages.storage.googleapis.com/b9/08/3e/a4364a808e722a/US4665492.pdf>> Acesso em: 10 dez. 2020

MatWeb, “*Overview of materials for acrylonitrile butadiene styrene (ABS), molded*”
Disponível em:<<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=3a8afcdac864d4b8f58d40570d2e5aa&ckck=1>>. Acesso em: 10 de jan. de 2021.

MCNEILL, R.; SIUDAK, R.; WARDLAW, J. H.; WEISS, D. E. **Electronic Conduction in Polymers**. *Australian Journal of Chemistry*, 1963, 16, 1056-1075.

MEDELLIN-CASTILLO, H.I., ZARAGOZA-SIQUEIROS, J. **Design and Manufacturing Strategies for Fused Deposition Modelling in Additive Manufacturing: A Review**. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*. 32, 53 (2019).

MÉHAUTÉ, A. L.; WITTE, O. D.; CLAUDE, J. **Dispositif pour realiser un modele de piece industrielle**. Depositante: Compagnie Industriel des Lasers CILAS SA. N° 2567668. Depósito: 16 jul. 1984. Concessão: 17 jan. 1986. Disponível em:
<<https://patentimages.storage.googleapis.com/cc/43/78/3fc7c9e3f535af/FR2567668A1.pdf>> Acesso em: 10 dez. 2020

MENG, Q.; CAI, K.; CHEN, Y.; CHEN, L. **Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials**, *Nano Energy*, Volume 36, 2017, Pages 268-285

MI, H.Y.; ZHANG, X.G.; YE, X.G.; YANG, S.D. **Preparation and enhanced capacitance of core-shell polypyrrole/polyaniline composite electrode for supercapacitors**. *Journal of Power Sources*. 2008, 176, 403–409.

MINISY, I. M. et al. **Cationic dyes as morphology-guiding agents for one-dimensional polypyrrole with improved conductivity**. *Polymer*, v. 174, p. 11-17, 2019.

MODI, U.; PRAKASH, S. **Wettability of 3D printed polylactic acid (PLA) parts**. 1st International Conference On Advances in Mechanical Engineering and Nanotechnology (ICAMEN, 2019).

MURAT, A.; KARAZEHIR, T.; SARAC, A. S. **Conducting Polymers and their Applications**, *Current Physical Chemistry* 2012; 2(3)

NAYAK, D.; CHOUDHARY, R. B. (2021). **Conducting Polymer-Based Emissive Layer on Efficiency of OLEDs** [Online First] IntechOpen,

NEZAKATI, T., SEIFALIAN, A., TAN, A., & SEIFALIAN, A. M. (2018). **Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications**. *Chemical Reviews*, 118(14), 6766–6843.

NGO, T.D.; KASHANI, A.; IMBALZANO, G.; NGUYEN, K.T.Q.; HUI, D. **Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges**. *Composites Part: B Engineering*, 143 (2018), pp. 172-196

NIKHIL, A. **3D Printing Processes – Material Extrusion (Part 2/8)**, Engineers Garage, 2017. Disponível em: <<https://www.engineersgarage.com/tech-articles/3d-printing-processes-material-extrusion-part-2-8/>> Acesso em: 27, mar 2021.

NOH, K.; KIM, D.; JIN, C.; SHIN, K.; KIM, J.; KO, J. (2003). **Synthesis and pseudo-capacitance of chemically-prepared polypyrrole powder**. *Journal of Power Sources*, 124. 593-595.

NOSHEE, S. et al. **“Synthesis and Characterization of Polypyrrole Synthesized via Different Routes.”** *International journal of engineering research and technology* 9 (2020): N. pag.

NOVAKOVA-MARCINCINOVA, L.; NOVAK-MARCINCIN, J. **Testing of the ABS Materials for Application in Fused Deposition Modeling Technology**. III Central European Conference on Logistics. 2013; 309:133–40

OKADA, T.; FAUDREE, M. C.; TSUCHIKURA, N.; NISHI, Y. (2016). **Improvement of Low-Temperature Impact Value of Sandwich-Structural (CFRP/ABS/CFRP) Laminate Plies by Homogeneous Low-Energy Electron Beam Irradiation (HLEBI)**. *Materials Transactions*, 57(3), 305–311.

OLABISI, O.; ADEWALE K. **Handbook of Thermoplastics**. New York: Marcel Dekker, 1997, pp. 151,152.

OSIAK, M.; GEANEY, H.; ARMSTRONG, E.; O'DWYER, C. **Structuring materials for lithium-ion batteries: Advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance** *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014), pp. 9433-9460

PAGANIN, L. C.; BARBOSA, G. F. (2020). **A comparative experimental study of additive manufacturing feasibility faced to injection molding process for polymeric parts.** The International Journal of Advanced Manufacturing Technology.

PANERO, S.; PASSERINI, S.; SCROSATI, B. **Conducting Polymers: New electrochromic materials for advanced optical devices**, Molecular Crystals and Liquid Crystals. 229 (1) (1993) 97–109.

PATADIYA, N.H.; DAVE, H.K.; RAJPUROHIT, S.R. **Effect of build orientation on mechanical strength of FDM Printed PLA.** In: Proceedings of AIMTDR (2020), pp. 301–307

PATIL, R.; AOYANAGI, T.; NAKAYAMA, M.; OGURA, KOTARO. (2001). **Preparation and characterization of conducting polymer coating on ABS substrate.** Journal of Applied Polymer Science. 81. 2661 - 2669.

PATTANANUWAT, P.; DUANGDAO, A. (2017). **Controllable morphology of polypyrrole wrapped graphene hydrogel framework composites via cyclic voltammetry with aiding of poly (sodium 4-styrene sulfonate) for the flexible supercapacitor electrode.** Electrochimica Acta, 224, 149–160.

PENG, H.; MA, G.; MU, J.; SUN, K.; LEI, Z. (2014). **Low-cost and high energy density asymmetric supercapacitors based on polyaniline nanotubes and MoO₃ nanobelts.** Journal of Material Chemistry A., 2, 10384-10388.

PRASAD, K. V.; ADARSHA, H.; PATTNAIK, A.; SHASHANK, B.; KIRAN, P. S. S.; MALLIKARJUNA, MITAL; Sandeep, B. **SEM characterization of 3D printed ABS tensile specimens developed by fused deposition modelling.** AIP Conference Proceedings 2204, 040009 (2020)

Prototype Hubs. **3d Printing: 3d Printed Lithophanes**, 2019. Artigo blog. Disponível em: <<https://prototypehubs.com/3d-printed-lithophanes/>>. Acesso em: 02 de mar. de 2021.

RACCICHINI, R.; VARZI, A.; PASSERINI, S. et al. **The role of graphene for electrochemical energy storage.** Nature Materials 14, 271–279 (2015)

RAHAMAN, M.; ALDALBAHI, A.; ALMOIQLI, M.; ALZAHLY S. **Chemical and Electrochemical Synthesis of Polypyrrole Using Carrageenan as a Dopant: Polypyrrole/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites.** Polymers (Basel) 2018 Jun; 10(6): 632.

RAM, Y. et al. Impact of Molecular Surface Charge on Biosensing by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 200, p. 161–167, 2016.

RAMANATH, H. S.; CHUA, C. K.; LEONG, K. F.; SHAH, K. D. **Melt flow behaviour of poly-ε-caprolactone in fused deposition modelling.** Journal of Materials Science: Materials in Medicine (2008)

RASMUSSEN, S. (2015). **Early History of Polypyrrole: The First Conducting Organic Polymer**. Bulletin for the history of chemistry / Division of the History of Chemistry of the American Chemical Society. 40. 45-55.

RODRÍGUEZ, J.F.; THOMAS, J.P.; RENAUD, J.E. (2003). **Mechanical behavior of acrylonitrile butadiene styrene fused deposition materials modeling**. Rapid Prototyping Journal, 9(4), 219–230.

REDWOOD, B.; SCHÖFFER, F.; GARRET, B. **The 3D Printing Handbook: Technologies, design and applications**. 3D HUBS, 1ªEd. 28 nov. 2017.

REIS, E. S.; GORZA, F. D. S.; COSTA-PEDRO, G.; MACIEL, B. G.; SILVA, R.J.; RATKOVSKI, G. P.; MELO, C.P. **(Maghemite/Chitosan/Polypyrrole) nanocomposites for the efficient removal of Cr (VI) from aqueous media**. Journal Of Environmental Chemical Engineering, v. 9, p. 104893, 2021.

REPNOY, A. **ASTM D638-14 Type V**. GrabCAD. Disponível em: <<https://grabcad.com/library/astm-d638-14-type-v-1>>. Acesso em: 06 de jun. de 2020.

REUNG-U-RAI, A. et al. Synthesis of highly conductive polypyrrole nanoparticles via microemulsion polymerization. Journal of Metals, Materials and Minerals, v. 18, n. 2, p. 27-31, 2008.

ROCHA, H. D. ; REIS, E. S. ; RATKOVSKI, G. P. ; SILVA, R. J. ; GORZA, F. D. S. ; COSTA-PEDRO, G. ; MELO, C. P. **Use of PMMA/(rice husk ash)/polypyrrole membranes for the removal of dyes and heavy metal ions**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 110, p. 8-20, 2020.

ROLISON, D.R.; LONG, J.W.; LYTLE, J.C.; FISCHER, A.E.; RHODES, C.P.; MCEVOY, T.M.; BOURG, M.E.; LUBERS, A.M. **Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion** Chemical Society Reviews, 38 (2009), pp. 226-252

ROMERO, L.; GUERRERO, A.; ESPINOSA, M. M.; JIMÉNEZ, M.; DOMÍNGUEZ, I.A.; DOMÍNGUEZ, M. **Additive manufacturing with RepRap methodology: current situation and future prospects**. *25th Annual International Solid Freeform Fabrication (SFF) Symposium*, 2014, University of Texas. Austin

RUIZHE, X.; XIA, Y.; HUANG, R.; QI, W.; SU, R.; HE, Z. (2020). **Three-dimensional printing of black phosphorous/polypyrrole electrode for energy storage using thermoresponsive ink**. Chemical Communications. 56.

SABA, N., JAWAID, M., & SULTAN, M. T. H. (2019). **An overview of mechanical and physical testing of composite materials**. Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites, 1–12.

SAMUKAITE-BUBNIENE, U.; VALIŪNIENĖ, A.; BUCINSKAS, V.; GENYS, P.; RATAUTAITE, V.; RAMANAVICIENE, A.; AKSUN, E.; TERESHCHENKO, A.; ZEYBEK, B.; RAMANAVICIUS, A., **Towards supercapacitors: Cyclic voltammetry**

and fast Fourier transform electrochemical impedance spectroscopy based evaluation of polypyrrole electrochemically deposited on the pencil graphite electrode. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2020, 610, 125750.

SARANGAPANI, S.; TILAK, B.V.; CHEN, C.P. **Materials for electrochemical capacitors.** Journal of Electrochemical Society 1996, 143, 3791–3799.

SATHISH, T; VIJAYAKUMAR, M.D., AYYANGAR, A. K. Design and Fabrication of Industrial Components Using 3D Printing, Materials Today: Proceedings, Volume 5, Issue 6, Part 2, 2018, Pages 14489-14498.

SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods.** [s.l.] Berlin-Heidelberg: Springer, 2010a.

SCHRODER, D. K. **Semiconductor Material and Device Characterization.** 3^a Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

SEAH S., 3D Printers 102. **8059Blank.** 2020. Disponível em: <<https://8059blank.github.io/individual/3d-printers-102/>>. Acesso em: 15 de abril de 2021.

SHUBHAM, P.; SIKIDAR, A.; CHAND, Teg. (2016). **The Influence of Layer Thickness on Mechanical Properties of the 3D Printed ABS Polymer by Fused Deposition Modeling.** Key Engineering Materials. 706. 63-67.

SILVA, J. S. L.; OLIVEIRA, M. D. L. ; MELO, C. P.; ANDRADE, C.A.S. **Impedimetric sensor of bacterial toxins based on mixed (Concanavalin A)/polyaniline films.** Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces (Print), v. 117, p. 549-554, 2014.

SING, S.L.; AN, J.; YEONG, W.Y.; WIRIA, F.E. **Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: a review on processes, materials and designs** Journal Orthopaedic Research, 34 (2016), pp. 369-385

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** 6^aEd. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SMITH, A. L. (1979). *Applied infrared spectroscopy.* New York: John Wiley & Sons.

SNOEIJER, Jacco H.; ANDREOTTI, Bruno. **A microscopic view on contact angle selection.** Physics of Fluids, v. 20, n. 5, p. 057101, 2008.

STUART, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.* [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.

SRINIVASAN, R.; GIANNIKAS, V.; MCFARLANE, D.; AHMED, M. (2016). *Customization in Manufacturing: The Use of 3D Printing.*

STUCKER, B.; GIBSON, I; ROSEN, D. **Additive Manufacturing Technologies.** Springer 2010.

SUKINDAR, N. A.; MOHD A.; MOHD K. A.; BAHARUDIN, B. T.; JAAFAR, C.; ISMAIL, M. I. S. (2016). **Analyzing the effect of nozzle diameter in fused deposition modeling for extruding polylactic acid using open source 3D printing**. Jurnal Teknologi. 78

SUNG, J.H.; KIM.S.J.; LEE, K.H. **Fabrication of microcapacitors using conducting polymer microelectrodes**. Journal of Power Sources. 2003, 124, 343–350.

SUNILKUMAR, A. et al. Polypyrrole-Tantalum disulfide composite: An efficient material for fabrication of room temperature operable humidity sensor. Sensors and Actuators A: Physical, v. 298, p. 111593, 2019b.

SWAGER, T. **50th Anniversary Perspective: Conducting/Semiconducting Conjugated Polymers. A Personal Perspective on the Past and the Future**. Macromolecules, 2017, 50, 4867–4886.

SY, D. (2015). **Material and Application Report 2015 Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) and 3D Printer (2)**.

TAN, K. L.; TAN, B. T. G.; KANG, E. T.; NEOH, K. G.; ONG, Y. K. **X-ray photoelectron spectroscopic studies of conductive polypyrrole complexes chemically synthesized with FeCl₃**, Physical Review B, 10.1103/PhysRevB.42.7563, 42, 12, (7563-7566), (1990).

The Do's and Don'ts of Additive Manufacturing. **3D HUBS - 3DPrint.com**, 2019. Disponível em: <<https://3dprint.com/250864/the-dos-and-donts-of-additive-manufacturing/>>. Acesso em: 25, nov 2020.

THE ESSENTIAL Chemical Industry - Online. **Polymers: An overview**, 2013. Artigo Blog. Disponível em: <<https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polymers-an-overview.html#polycarbonate>>. Acesso em: 02 de mar. 2021.

THIÉBLEMONT, J.C.; PLANCHE, M.F.; PETRESCU, C.; BOUVIER, J.M.; BIDAN, G. **Stability of chemically synthesized polypyrrole films**, Synthetic Metals, Volume 59, Issue 1, 1993, 81-96

TOSHIMA, N.; HARA, S. **Direct Synthesis of Conducting Polymers from Simple Monomers**. Progress in Polymer Science, 1995, 20, 155-183.

TRIYONO, J.; SUKANTO, H.; SAPUTRA, R.; SMARADHANA, D. (2020). **The effect of nozzle hole diameter of 3D printing on porosity and tensile strength parts using polylactic acid material**. Open Engineering. 10. 762-768.

TRONVOLL, S.; WELO, T.; ELVERUM, C. (2018). **The effects of voids on structural properties of fused deposition modelled parts: a probabilistic approach**. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 97.

TRUC, N.; LEE, B.K. (2017). **Selective separation of ABS/PC containing BFRs from ABSs mixture of WEEE by developing hydrophilicity with ZnO coating under microwave treatment.** *Journal of Hazardous Materials*. 329.

VAROTSIS, A. B. *Introduction to FDM 3D Printing*. **3D HUBS**, 2017. Disponível em: <<https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-fdm-3d-printing/#what>>. Acesso em: 18, nov. 2020

VIDAKIS, N.; PETOUSIS, M.; MANIADI, A.; KOUDOUMAS, E.; LIEBSCHER, M.; TZOUNIS, L. (2020). **Mechanical Properties of 3D-Printed Acrylonitrile-Butadiene-Styrene TiO₂ and ATO Nanocomposites.** *Polymers*. 12.

VIJAYAVENKATARAMAN, S.; KANNAN, S.; CAO, T.; FUH, J.Y.H.; SRIRAM, G.; LU, W.F. (2019). **3D-Printed PCL/PPy Conductive Scaffolds as Three-Dimensional Porous Nerve Guide Conduits (NGCs) for Peripheral Nerve Injury Repair.** *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 7. 266

WALKER, M.; HUMPHRIES, S. **3D Printing: applications in evolution and ecology.** *Ecology and Evolution*, 9 (2019), pp. 4289-4301

WALOCK, M. (2012). **Nanocomposite coatings based on quaternary metal-nitrogen and nanocarbon systems.**

WANG, J. (2000) **Analytical Electrochemistry**. 2nd Edition, Wiley-VCH, New York.

WANG, R.; LI, Y.; REN, Y.; LI, X.; GUO, X.; ZHANG, R.; PARK, C.B. (2020). **Dependence of electromagnetic interference shielding ability of conductive polymer composite foams with hydrophobic properties on cellular structure.** *Journal of Materials Chemistry C*.

WANG, Y. et al. **"Sensors based on conductive polymers and their composites: a review."** *Polymer International* 69 (2020): 7-17.

WANG, S., MA, Y., DENG, Z., ZHANG, S., CAI, J. (2020). **Effects of fused deposition modeling process parameters on tensile, dynamic mechanical properties of 3D printed polylactic acid materials.** *Polymer testing*, 86: 106483

WEN, J. et al. **Synthesis of polypyrrole nanoparticles and their applications in electrically conductive adhesives for improving conductivity."** *RSC Advances* 7 (2017): 53219-53225.

WENZEL, R.W. **Resistance of solid surfaces to wetting by water.** *Industrial & Engineering Chemistry* 20 (1936) 988

WHITE, F. M. **Viscous Fluid Flow**, 1991. 2nd Ed., McGraw-Hill, Inc., USA

Wohlers Report 2016 3D Printing Expert Analysis - **3DPrint.com**, 2016. Disponível em: <<https://3dprint.com/132085/wohlers-report-2016/>> Acesso em: 26, mar 2021.

WU, P.; WANG, J. WANG, X. **A critical review of the use of 3-D printing in the construction industry.** Automation Construction, 68 (2016), pp. 21-31

WYNNE, K. J.; STREET, G. B. **Conducting Polymers: A Short Review.** Ind. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1982, 21, 23-28.

XUN, Q.; LIU, Y. **Evaluation of fluctuating voltage topology with fuel cells and supercapacitors for automotive applications.** International Journal of Energy Research, 2019;43:4807-4819.

YANG, H.; JI, F.; LI, Z.; TAO, S.; **Preparation of Hydrophobic Surface on PLA and ABS by Fused Deposition Modeling.** Polymers 2020, 12(7), 1539

YAVUZ, A.; OZDEMIR, N.; ZENGİN, H.; **Polypyrrole-coated tape electrode for flexible supercapacitor applications.** International Journal of Hydrogen Energy, Volume 45, Issue 38, 2020, Pages 18876-18887.

YU, L.; LI, W.; WEI, C.; YANG, Q.; SHAO, Y.; SUN, J; (2020). **3D Printing of NiCoP/Ti3C2 MXene Architectures for Energy Storage Devices with High Areal and Volumetric Energy Density.** Nano-Micro Letters. 12.

YUAN, Y.; LEE, T. R. **Contact angle and wetting properties.** Surface Science techniques. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 3-34, 2013.

YUSSUF, A.; AL-SALEH, M.; AL-ENEZI, S.; ABRAHAM, G. (2018). **Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties.** International Journal of Polymer Science. 2018. 1-8.

ZHANG, S.U. Degradation Classification of 3D Printing Thermoplastics Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Artificial Neural Networks. *Applied Sciences* **2018**, 8, 1224.

ZHANG, X.; SHI, F.; NIU, J.; JIANG, Y.; WANG, Z. **Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application.** Journal of Materials Chemistry. 2008, 18, 621–633.

ZHANG, X.; ZHANG, J.; SONG, W.; LIU, Z. **Controllable synthesis of conducting polypyrrole nanostructures,** The Journal of Physical Chemistry B 110 (3), 1158-1165 (2006)

ZHENG, J.P.; HUANG, J.; JOW, T.R. **The limitations of energy density for electrochemical capacitors.** Journal of the Electrochemical Society. 1997, 144, 2026–2031.

ZHONG, W.; CHEN, X.; LIU, S.; WANG, Y.; YANG, W. **Synthesis of highly hydrophilic polyaniline nanowires and sub-micro= nanostructured dendrites on poly(propylene) film surfaces.** Macromolecular Rapid Communications. 2006, 27, 563–569.

ZHU,C.; LIU, T.; QIAN, F.; CHEN, W.; Chandrasekaran, S.; YAO,B.; SONG, Y.; DUO SS, E.B.; KUNTZ,D.;SPADACCINI, C.M.; WORSLEY, M.A.; LI, Y. **3D printed functional nanomaterials for electrochemical energy storage** Nano Today, 15 (2017), pp. 107-120

ZIEMANN, C., SHARMA, M., & ZIEMIAN, S. **Anisotropic mechanical properties of ABS parts fabricated by fused deposition modelling.** *Murat Gokcek, Mechanical Engineering.* New York: InTech, 2012.

ŽUR, P.; ŽUR, A.; BAIER, A.; KOKOT, G. **Optimization of Abs 3D-Printing Method and Parameters.** European Journal of Engineering Science and Technology 3(1):44-51 (2020)

APÊNDICE A – FICHA TÉCNICA ABS - FI05

Material	ABS
Cor:	Todas as cores (exceto Cristal)
Diâmetro:	1,75mm
Temperatura de transição vítrea:	107 °C

Informações para Impressão

Temperatura de Impressão 3D recomendada:	210-235 °C
Velocidade de Impressão 3D recomendada:	40-200 mm / s
É recomendado cama aquecida:	115 - 120 °C

Propriedades Mecânicas:

PROPRIEDADE	MÉTODO DE TESTE	OBS:	UNIDADE	VALOR
Resistência à tração	D 638		kg/cm2	430
Alongamento na Ruptura	D 638		%	30
Módulo de flexão	D 790		kg/cm2	25000
Dureza	D 785			105
Resistência ao Impacto IZOD	D 256	Em 23°C	kg.cm/cm	25
Dureza	D 785	R-Scale		107

Impressoras 3D tem diversos tipos de *hot-end* (bico extrusor ou cabeçote), o que faz com que seja difícil especificar uma temperatura para extrusão. Acreditamos que a temperatura recomendada é adequada para a maioria das Impressoras 3D, mas deve ser considerada como um ponto de partida para que você encontre as temperaturas que funcionam em sua configuração. Não hesite em ir um pouco além ou abaixo das temperaturas recomendadas se você perceber que sua configuração necessita do ajuste.



3DFila

www.3dfila.com.br