



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Andrea de Amorim Marinho

**PROPRIEDADES ELÉTRICAS *VERSUS* A  
SOLICITAÇÃO MECÂNICA DE COMPONENTES  
PROCESSADOS POR FABRICO ADITIVO**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, na área de Produção e Projeto, orientada pela Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade e apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica de Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Julho de 2022



1 2



9 0

FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA

# **Propriedades Eléctricas versus a Solicitação Mecânica de Componentes Processados por Fabrico Aditivo**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

## **Electrical Properties versus the Mechanical Stress of Components Processed by Additive Manufacturing**

**Autor**

**Andrea de Amorim Marinho**

**Orientador**

**Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade**

**Júri**

<b>Presidente</b>	<b>Doutora Ana Catarina da Silva Pinho</b> Investigadora doutorada da Universidade de Coimbra
<b>Orientador</b>	<b>Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade</b> Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra
<b>Vogais</b>	<b>Professor Doutor Fernando Jorge Ventura Antunes</b> Professor da Universidade de Coimbra

**Coimbra, Julho, 2022**



## Agradecimentos

Gostaria de apresentar o meu profundo agradecimento a algumas pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

À minha orientadora, Professora Doutora Ana Paula Piedade, pelo apoio, disponibilidade e por ter acreditado no meu trabalho ao longo destes meses.

À Doutora Ana Catarina Pinho por toda a ajuda, disponibilidade, paciência e conhecimento partilhado comigo durante a realização deste trabalho.

À minha família por estar sempre presente ao longo do meu percurso académico e de toda a minha vida e por todo o apoio que sempre me garantiram.

Ao Filipe por me mostrar que a vida pode ser leve e por me ensinar a viver um dia de cada vez. Obrigada por todo o carinho, por seres o meu porto seguro, por estares sempre a meu lado nos momentos bons e por estares sempre disponível para me animar nos momentos menos bons.

Às minhas amigas de Valença, Carolina, Mariana, Marina e Rita, que mesmo longe estiveram sempre presentes. Obrigada por toda a amizade, apoio, confiança e bons momentos vividos juntas.

Aos meus amigos e colegas de Coimbra que tive o prazer de conhecer ao longo destes cinco anos. Gostaria de enfatizar a minha melhor amiga e colega de casa, Alice, por tanta amizade, companheirismo e por se ter tornado família durante estes anos em Coimbra.

Aos meus fiéis companheiros, Tommy, Tobias e Flor, por terem sido o meu refúgio nos dias mais difíceis e por me ensinarem o que é amor e felicidade pura.

Porque em último fica o agradecimento mais importante, aos meus pais que tornaram tudo isto possível. Sou e serei eternamente grata por todo o amor e carinho, pela enorme confiança depositada em mim, pelos ensinamentos de vida transmitidos e por serem as pessoas mais importantes na minha vida. Obrigada do fundo do meu coração por tudo.

Um enorme obrigada a todos vocês, mesmo os que não mencionei.



## Resumo

O uso de materiais compósitos em todas as áreas de desenvolvimento tem sido cada vez mais abundante devido às inúmeras características que se podem obter através da mistura de diferentes tipos de materiais. Os polímeros, por norma, não são condutores elétricos. No entanto, compósitos de matriz polimérica com reforço de material condutor podem suprir este problema. Estes materiais abrem novas possibilidades na produção de componentes elétricos inovadores e úteis em várias áreas.

O processamento por fabrico aditivo oferece inúmeras vantagens, como liberdade no design, complexidade e personalização da geometria dos componentes elétricos, bem como nos parâmetros de impressão. Contudo, as propriedades dos materiais termoplásticos sob forma de filamentos podem sofrer alterações durante o processamento.

Atualmente, existem no mercado vários filamentos de materiais compósitos diferentes. Neste trabalho foram estudados dois filamentos comerciais, o FilaFlex<sup>®</sup>, um compósito constituído por poliuretana termoplástica (TPU) e “lampblack”, e o Koltron G1<sup>®</sup>, um compósito constituído por poli(difluoreto de vinilo) (PVDF) e grafeno.

O objetivo deste trabalho foi analisar a possível alteração das propriedades elétricas dos materiais compósitos após o processamento por fabrico aditivo, com a variação do ângulo de enchimento (+45°/-45° e 0°) e durante ensaios mecânicos. A caracterização dos materiais englobou as vertentes química, térmica, elétrica (ensaios estático, dinâmico e cíclico) dos filamentos comerciais e dos provetes impressos.

A análise da variação das propriedades elétricas dos materiais (ensaio estático) permitiu concluir que existe uma perda destas propriedades nos dois materiais após a impressão. Os filamentos de FilaFlex<sup>®</sup> e Koltron G1<sup>®</sup> apresentam condutividade elétrica de 33 e 30  $\mu\text{S}\cdot\text{mm}^{-1}$ , respetivamente e os provetes impressos de FilaFlex<sup>®</sup> e Koltron G1<sup>®</sup> apresentam condutividade elétrica de 11 e 15  $\mu\text{S}\cdot\text{mm}^{-1}$ , respetivamente.

Através dos ensaios dinâmicos, realizados tanto nas amostras de filamento como nos provetes impressos, foi possível constatar que o material FilaFlex<sup>®</sup>, quando sujeito a tração, tem uma maior estabilidade elétrica e menor resistência elétrica em comparação com o material Koltron G1<sup>®</sup>.

Nos ensaios cíclicos, foi possível observar que a resistência elétrica de ambos os materiais tende a decrescer durante o ensaio. Esta caracterização permitiu ainda observar

que existe um padrão de resposta da resistência elétrica do material FilaFlex<sup>®</sup> em função da deformação do material.

**Palavras-chave:** Fabrico Aditivo, Compósitos Condutores, Propriedades Elétricas, Ângulo de Impressão, Ensaio Dinâmico.



## Abstract

The use of composite materials has been increasingly growing due to the diverse characteristics and properties that can be obtained by mixing different types of materials. Polymers, as a rule, are not electrical conductors. However, polymer matrix composites reinforced with conductive material can overcome this problem. These materials open up new possibilities in the production of innovative and useful electrical components for application in several areas.

Additive manufacturing processing offers numerous advantages such as freedom in design, complexity and customization of electrical component geometry as well as printing parameters. However, the properties of thermoplastic materials in the form of filaments may change during processing.

Currently, there are several filaments of different composite materials on the market. In this work, two new commercial filaments were studied, FilaFlex<sup>®</sup>, a composite made of thermoplastic polyurethane (TPU) and “lampblack”, and Koltron G1<sup>®</sup>, a composite made of poly(vinyl difluoride) (PVDF) and graphene.

The objective of this work was to analyse the possible change in the electrical properties of composite materials after processing by additive manufacturing, with the variation of the filling angle (+45°/-45° and 0°) and during mechanical tests. The characterization of the materials included the chemical, thermal, electrical properties (during static, dynamic and cyclic tests) of commercial filaments and printed specimens.

The analysis of the variation of the electrical properties of the materials (static test) allowed to conclude that there is a loss of these properties in the two materials after printing. FilaFlex<sup>®</sup> and Koltron G1<sup>®</sup> filaments present electrical conductivity of 33 and 30  $\mu\text{S}\cdot\text{mm}^{-1}$ , respectively, and the printed specimens of FilaFlex<sup>®</sup> and Koltron G1<sup>®</sup> present electrical conductivity of 11 and 15  $\mu\text{S}\cdot\text{mm}^{-1}$ , respectively.

Through dynamic tests, performed both on the filament samples and on the printed specimens, it was possible to verify that the FilaFlex<sup>®</sup> material, when subjected to traction, has greater electrical stability and lower electrical resistance compared to the Koltron G1<sup>®</sup> material.

In the cyclic tests, it was possible to observe the electrical resistance of both materials tends to decrease during the test. This characterization also allowed us to observe that there is a response pattern of the electrical resistance of the FilaFlex<sup>®</sup> material as a function of the material's deformation.

**Keywords:** Additive Manufacturing, Conductive composites, Electric properties, Printing angle, Dynamic test.

---

## Índice

Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas .....	xi
Simbologia e Siglas .....	xiii
Simbologia.....	xiii
Siglas .....	xiv
INTRODUÇÃO.....	1
1. Revisão de literatura .....	3
1.1. Fabrico Aditivo .....	3
1.1.1. Jato de Ligante.....	4
1.1.2. Deposição de Energia Direta .....	5
1.1.3. Fotopolimerização .....	6
1.1.4. Jato de Material .....	7
1.1.5. Fusão em Cama de Pós.....	8
1.1.6. Laminação de Folhas .....	9
1.1.7. Extrusão de Material.....	9
1.2. Materiais Compósitos .....	10
1.2.1. Compósitos de Matriz Polimérica .....	11
2. Procedimento Experimental .....	15
2.1. Materiais .....	15
2.2. Processamento por Impressão 3D.....	15
2.3. Técnicas de Caracterização.....	17
2.3.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	17
2.3.2. Análise Termogravimétrica .....	17
2.3.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	18
2.3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	18
2.3.5. Resistência Elétrica.....	19
3. Resultados e discussão .....	25
3.1. Caracterização dos Filamentos .....	25
3.1.1. Análise Química .....	25
3.1.2. Análise Térmica.....	27
3.1.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	31
3.1.4. Resistência Elétrica.....	32
3.2. Caracterização dos Materiais Após Impressão .....	35
3.2.1. Resistência Elétrica.....	35
Conclusões.....	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	45



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema do processo de criação de uma peça 3D por FA. ....	4
Figura 1.2. Esquema de máquina de JL (adaptado de [10]). ....	5
Figura 1.3. Esquema da técnica LENS (adaptado de [12]). ....	6
Figura 1.4. Esquema da tecnologia SLA (adaptado de [16]). ....	7
Figura 1.5. Esquema da tecnologia JM (adaptado de [19]). ....	8
Figura 1.6. Esquema da tecnologia SLS (adaptado de [21]). ....	9
Figura 1.7. Esquema da tecnologia LOM (adaptado de [22]). ....	9
Figura 1.8. Esquema da tecnologia FFF (adaptado de [25]). ....	10
Figura 1.9. Representação de um material compósito. ....	11
Figura 1.10. Exemplos de compósitos. ....	12
Figura 1.11. a) Sensor de movimento (adaptado de [29]), b) circuito elétrico flexível (adaptado de [30]). ....	13
Figura 2.1. Impressora 3D Original Prusa i3 MK3S+. ....	15
Figura 2.2. Esquema das amostras de filamento. ....	19
Figura 2.3. Medição de resistência elétrica após processamento do material. ....	20
Figura 2.4. Dimensões dos provetes para medição de resistência elétrica. ....	21
Figura 2.5. Esquema de equipamento de resistência à tração durante um ensaio a um filamento. ....	22
Figura 2.6. a) Equipamento de ensaios de tração e medição de resistência elétrica; b) Provete com fita de cobre nas extremidades. ....	23
Figura 2.7. Dimensões dos provetes para medição de resistência elétrica. ....	23
Figura 3.1. Espectro FTIR de filamentos de materiais compósitos usados neste estudo. ...	25
Figura 3.2. Curvas TGA/DTG dos filamentos. ....	27
Figura 3.3. Curvas DSC dos filamentos. ....	29
Figura 3.4. Micrografias SEM da superfície de fratura do filamento FilaFlex <sup>®</sup> . ....	31
Figura 3.5. Micrografias SEM da superfície de fratura do filamento Koltron G1 <sup>®</sup> . ....	31
Figura 3.6. Gráficos de força e resistência elétrica vs. deslocamento dos filamentos. ....	33
Figura 3.7. Gráficos de força e resistência elétrica vs. deslocamento dos provetes dos dois materiais. ....	37
Figura 3.8. Gráficos de força vs. deslocamento para 100 ensaios cíclicos consecutivos dos provetes impressos. ....	39

Figura 3.9. Gráficos de força e resistência eléctrica vs. tempo dos provetes impressos durante os ensaios cíclicos. .... 40

---

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Resumo dos parâmetros de impressão.....	16
Tabela 2.2. Dimensões dos provetes impressos para medições de resistência elétrica. ....	21
Tabela 3.1. Identificação das principais bandas FTIR do filaments de FilaFlex®. ....	26
Tabela 3.2. Identificação das principais bandas FTIR do filamento de Koltron G1®. ....	26
Tabela 3.3. Temperaturas das curvas TGA/DTG e quantidade de resíduo após degradação. .....	28
Tabela 3.4. Temperaturas dos eventos térmicos dos filamentos, determinados por DSC...	30
Tabela 3.5. Resistência, resistividade e condutividade elétrica dos filamentos (método estático). ....	32
Tabela 3.6. Resistência, resistividade e condutividade elétrica dos filamentos (ensaio dinâmico).....	33
Tabela 3.7. Propriedades mecânicas dos filamentos. ....	34
Tabela 3.8. Influência do ângulo de enchimento na resistência, resistividade e condutividade elétrica.....	35
Tabela 3.9. Resultados médios das propriedades elétricas de provetes do material Koltron G1® com ângulo de enchimento +45°/-45°. ....	36
Tabela 3.10. Valores da resistência, resistividade e condutividade elétrica dos provetes...	37
Tabela 3.11. Propriedades mecânicas dos provetes impressos.....	38





---

## SIMBOLOGIA E SIGLAS

### Simbologia

$A$  – Área de Secção do Filamento

$D$  – Diâmetro do Filamento

$E$  – Módulo de Elasticidade

$F$  – Força

$L$  – Distância entre Pontos de Prova

$L_0$  – Distância Entre Apoios

$P_{máx}$  – Carga Máxima Aplicada

$R$  – Resistência Elétrica

$T_{10\%}$  – Temperatura à qual o polímero perde 10% da sua massa total

$T_{5\%}$  – Temperatura à qual o polímero perde 5% da sua massa total

$T_{cama}$  – Temperatura de Cama

$T_g$  – Temperatura de Transição Vítrea

$T_{impressão}$  – Temperatura de Impressão

$T_m$  – Temperatura de Fusão

$T_{on}$  – Temperatura de *onset*

$T_p$  – Temperatura de Pico da Derivada Termogravimétrica

$V$  – Velocidade de Impressão

$\varepsilon_b$  – Deformação à Rotura

$\varepsilon_m$  – Deformação à tração

$\sigma_b$  – Tensão de Rotura

$\sigma_e$  – Condutividade Elétrica

$\sigma_m$  – Resistência à tração

$\varepsilon$  – Deformação

$\rho$  – Resistividade Elétrica

$\sigma$  – Resistência à Tração

## Siglas

3D – *Three Dimensional*

ATR – Reflexão Total Atenuada

CAD – *Computer Aided Design*

CNC – *Computer Numeric Control*

CPC – Compósito Condutor Elétricos de Matriz Polimérica

DED – Deposição de Energia Direta

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

DTG – Derivada da Curva Termogravimétrica

FA – Fabrico Aditivo

FFF – Fabrico por Filamento Fundido

FS – Fabrico Subtrativo

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

IUPAC – *International Union for Pure and Applied Chemistry*

JL – Jato Ligante

JM – Jato de Material

LENS – Fabrico de Forma Final a Laser

LOM – Laminação de Folhas

PBF – Fusão em Cama de Pós

PVDF – Poli (difluoreto de vinilo)

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento

SLA – Estereolitografia

SLS – Sinterização Seletiva por Laser

STL – *Standard Triangle Language*

TGA – Análise Termogravimétrica

TPU – Poliuretana Termoplástica

## INTRODUÇÃO

Atualmente, muitas das tecnologias requerem materiais com a melhor combinação de propriedades. Muitas vezes os materiais cerâmicos, metálicos ou poliméricos não satisfazem as características necessárias para um determinado componente. No entanto, os compósitos podem satisfazer as características necessárias e apresentar propriedades de dois ou mais materiais diferentes.

Os materiais poliméricos, geralmente, não apresentam boa condutividade térmica e elétrica. No entanto, compósitos de matriz polimérica com reforço de material condutor podem resolver este problema. Estes materiais compósitos possibilitam novos desenvolvimentos na produção de componentes elétricos inovadores e úteis em várias áreas.

O FA pela tecnologia FFF (fabricação por filamento fundido), utiliza polímeros sob a forma de filamentos, cujas propriedades podem sofrer alterações durante o processamento. Deste modo, as propriedades que vêm descritas pelo fabricante aquando da aquisição dos materiais, podem ser completamente alteradas durante o processamento. Por este motivo há necessidade de realizar estudos que possam averiguar quais as principais alterações das propriedades dos materiais após processamento.

O objetivo deste estudo consiste na análise da possível alteração das propriedades elétricas de dois materiais compósitos com reforço de material condutor após o processamento por fabrico aditivo, com a variação do ângulo de enchimento ( $+45^\circ/-45^\circ$  e  $0^\circ$ ) e durante ensaios mecânicos. A caracterização dos materiais englobou as vertentes química, térmica, elétrica (ensaios estático, dinâmico e cíclico) dos filamentos comerciais e dos provetes impressos.

Para além da Introdução e das Conclusões, esta dissertação está dividida em três capítulos. No primeiro capítulo é efetuada uma revisão de literatura, onde são abordados os diferentes processos que englobam o FA, bem como uma breve descrição dos materiais compósitos e os materiais a utilizar no presente trabalho. No segundo capítulo são descritos os materiais, as condições de impressão para cada material e as técnicas de caracterização dos filamentos e dos materiais após a impressão. No terceiro capítulo são apresentados e discutidos os resultados do trabalho experimental efetuado.



# 1. REVISÃO DE LITERATURA

## 1.1. Fabrico Aditivo

Nos últimos 50 anos, o progresso rápido e contínuo na indústria foi alcançado devido, entre outros fatores, aos desenvolvimentos nos processos de fabrico tanto nos designados como fabrico subtrativo (FS) e também, mais recentemente, fabrico aditivo (FA). O primeiro grupo aglomera todos os processos que removem o material em excesso, enquanto o segundo tem como premissa principal a adição de material sucessivamente, camada sobre camada [1]. Existem, ainda, algumas tecnologias de fabricação designadas como tradicionais onde se incluem a moldação por injeção, usualmente de materiais poliméricos. Estes recorrem a moldes, cujo fabrico é demorado e acarretam elevados custos [2]. As técnicas de FA tornaram-se muito atraentes do ponto de vista ambiental devido à quantidade reduzida de matéria-prima desperdiçada para produzir uma peça[1].

De acordo com a norma ISO/ASTM 52900-2021 FA é o processo de “adicionar materiais para fabricar componentes, a partir de dados de modelos 3D, usualmente camada sobre camada, em oposição aos processos subtrativos e formativos”. A generalidade dos processos de FA cria peças diretamente de modelos 3D computadorizado (do inglês “Computer Aided Design” – CAD) ou da conversão informática de arquivos obtidos por digitalização. Porque se baseiam no princípio de adição de materiais camada a camada, oferecem a capacidade de fabricar peças com elevada complexidade geométrica que não conseguiram ser produzidas por FS [3][4][5]. O FA evoluiu da prototipagem rápida para a produção de componentes/peças funcionais com aplicações práticas nas áreas aeroespacial, automóvel, biomédica e energia [6][7][5]. A produção de componentes por FA oferece diversas vantagens como, a liberdade no design, a capacidade para produzir peças com geometrias e materiais complexos, a personalização dos parâmetros de impressão, a possibilidade de substituir um componente feito com peças separadas numa única peça e contribuir para a produção de produtos mais sustentáveis [8].

Como se observa na Figura 1.1, a produção de peças por FA começa com a criação de um modelo digital do objeto usando um software CAD, dando origem a um ficheiro STL (do inglês - Standard Triangle Language) que era originalmente utilizado numa das primeiras

tecnologias de prototipagem rápida: a estereolitografia. O ficheiro STL é utilizado num programa que “fatia” (slicing) o objeto 3D em camadas 2D. Este programa é normalmente específico do fabricante do equipamento que vai efetuar o FA. É também nesta etapa que são definidos os parâmetros de impressão. Assim, gera um código que contém informação sobre os parâmetros de impressão para o equipamento de impressão 3D produzir a peça tridimensional. Se necessário, após a produção da peça, realizam-se os acabamentos finais do objeto como retirar suportes, proceder ao tratamento de reticulação, efetuar polimento, etc.



Figura 1.1. Esquema do processo de criação de uma peça 3D por FA.

O FA envolve várias tecnologias que estão agrupadas em sete processos, a saber: o jato de ligante, a deposição direta de energia, a fotopolimerização, o jato de material, a fusão em cama de pós, a laminação e a extrusão de material [3]. De seguida serão apresentados brevemente cada um destes processos.

### 1.1.1. Jato de Ligante

O Jato de Ligante (JL) é um processo onde um líquido agente de aglutinação é depositado seletivamente numa camada de material em pó (Figura 1.2). As camadas ligam-se umas às outras para formar um componente sólido, apenas no local onde o ligante foi depositado [3]. Os materiais em pó podem ser cerâmicos, polímeros ou metais. Este processo tem como vantagens poder trabalhar com praticamente qualquer matéria-prima em pó e ter uma taxa de produção relativamente elevada comparando com outras tecnologias de FA. A desvantagem do jato ligante é que após a impressão, as peças (verdes) requerem pós processamento adicional antes de estarem prontas para uso [7][9][10].

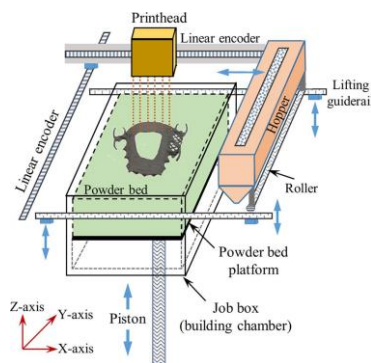
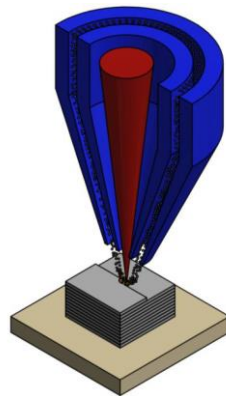


Figura 1.2. Esquema de máquina de JL (adaptado de [10]).

### 1.1.2. Deposição de Energia Direta

A Deposição de Energia Direta (DED) cria peças fundindo o material em pó, através de fontes de energia térmica, por exemplo laser, à medida que é depositado [3][11]. É predominantemente usado com pós ou fios de metal e é frequentemente designado como deposição de metal. Uma das tecnologias que utiliza o processo DED é o Fabrico de Forma Final a Laser (do inglês Laser Engineered Net Shape - LENS). A tecnologia LENS utiliza uma cabeça de deposição que consiste num laser, bicos de distribuição de pó e tubo de gás inerte. O pó é fundido à medida que é ejetado para produzir um objeto 3D, camada a camada. O substrato é normalmente uma placa de metal plana ou uma peça existente na qual o material é adicionado (Figura 1.3).

A principal vantagem de toda as tecnologias DED é o facto de poderem imprimir sobre objetos pré-fabricados e, assim, realizar reparações nos mesmos. Além disso, esta tecnologia dá origem a componentes/peças com boas propriedades mecânicas e permite o fabrico de componentes de qualidade. Ainda assim, o método DED apresenta limitações na produção de objetos com geometrias complexas e tem baixo desempenho quanto à precisão e qualidade de superfície [12].



**Figura 1.3.** Esquema da tecnica LENS (adaptado de [12]).

### 1.1.3. Fotopolimerização

A fotopolimerização ocorre quando uma resina de um fotopolímero é exposta à luz de um comprimento de onda específico e sofre uma reação química, de polimerização, dando origem a um polímero sólido termoendurecível [3]. Existe uma série de tecnologias que utiliza este princípio para fabricar partes sólidas, a mais conhecida é a estereolitografia (do inglês stereolithography – SLA), que foi a primeira tecnologia de impressão 3D, tendo sido patenteada em 1986 [13][14]. A SLA utiliza uma plataforma submersa num tanque translúcido cheio de resina líquida de fotopolímero. A polimerização e solidificação do material são promovidas por um laser focado que se move seletivamente numa área transversal no tanque. Após varrer uma camada a plataforma eleva-se e permite que uma nova camada de resina se deposite sob a camada anterior (Figura 1.4). As peças produzidas, geralmente, são posteriormente mais reticuladas por luz ultravioleta para melhorar as duas propriedades mecânicas [13]. A tecnologia de fotopolimerização é muito utilizada na área odontológica e automóvel devido à sua capacidade de produzir componentes com detalhes finos, excelente acabamento superficial, elevada precisão dimensional e alta velocidade de processamento [14][15]. A principal limitação é a fragilidade dos objetos fabricados.



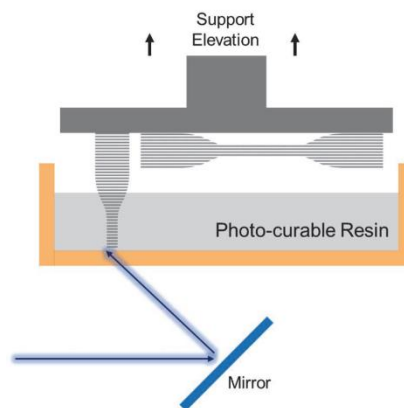


Figura 1.4. Esquema da tecnologia SLA (adaptado de [16]).

#### 1.1.4. Jato de Material

O processo de jato de material consiste na deposição seletiva de gotículas de material e é comparável ao processo de jato de tinta em papel [3]. As peças são produzidas com metais, ceras ou fotopolímeros que curam ou endurecem quando expostos à luz ultravioleta ou a temperaturas elevadas. Neste processo, um fotopolímero é distribuído a partir de centenas de pequeníssimos bicos numa cabeça de impressão para produzir uma peça. Por esse motivo é possível tornar o processo mais rápido em comparação com outros processos de deposição ponto a ponto.

À medida que as gotas são depositadas na plataforma, são curadas com luz ultravioleta dando origem ao sólido tridimensional (Figura 1.5) [17][18][19]. Todas as tecnologias do processo de jato de material requerem o auxílio de estruturas de suporte que normalmente são impressas simultaneamente. Sempre que possível, sobretudo na tecnologia PolyJet (multimatérial), os suportes devem ser feitos num material solúvel que facilmente é removido após o processamento. Esta tecnologia tem-se tornado uma opção desejável para produzir protótipos realistas para aplicações médicas devido à capacidade de impressão de grandes volumes, excelente acabamento superficial, elevada precisão dimensional, capacidade de impressão em vários materiais e capacidade de impressão em várias cores [18][19]. As principais desvantagens das tecnologias de jato de material são o elevado custo e, por vezes, as propriedades mecânicas frágeis não adequadas dos fotopolímeros que polimerizam por ativação por UV.

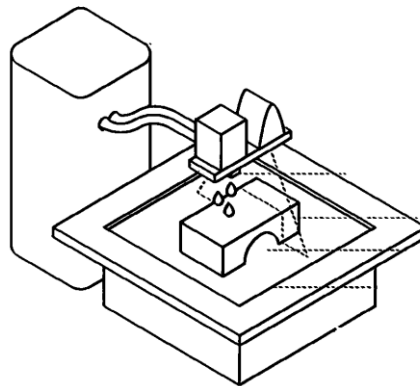


Figura 1.5. Esquema da tecnologia JM (adaptado de [19]).

### 1.1.5. Fusão em Cama de Pós

A fusão em cama de pós é um processo no qual a energia térmica funde seletivamente regiões de uma cama de pó para obter uma parte sólida [3]. As principais variações nas tecnologias baseadas neste processo advêm das diferentes fontes de energia (por exemplo, lasers ou feixes de elétrons) e dos materiais usados (plásticos ou metais). A sinterização seletiva por laser (do inglês Selective Laser Sintering - SLS) é uma das tecnologias deste processo e produz peças de plástico usando um laser para sinterizar camadas finas de material em pó. Nesta tecnologia é espalhada uma camada de pó sobre a plataforma de construção e um feixe de laser efetua o caminho pretendido sobre o material. A cada camada sinterizada a plataforma de construção desce uma camada de espessura e uma nova camada de pó é aplicada (Figura 1.6). No final, a peça é retirada do pó, limpa e, em seguida, está pronta para uso ou posterior pós processamento. As peças produzidas por fusão em cama de pós (do inglês Powder Bed Fusion - PBF) de metal e plástico, normalmente, têm uma resistência e rigidez muito elevadas e propriedades mecânicas que são comparáveis às do material maciço. As limitações do PBF geralmente estão ligadas à rugosidade da superfície e da porosidade interna das peças impressas, ou distorção durante o processamento e os desafios associados ao manuseio e descarte do pó e pós processamento [20].

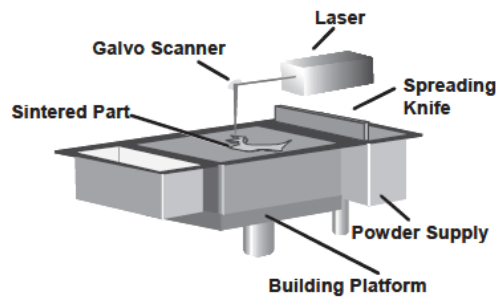


Figura 1.6. Esquema da tecnologia SLS (adaptado de [21]).

### 1.1.6. Laminação de Folhas

A laminação de folhas (do inglês Laminated Object Manufacturing - LOM) é um processo de construção de um objeto 3D por meio da sobreposição e laminação de folhas finas de material (Figura 1.7) [3]. O método de laminação pode recorrer à colagem, à soldadura por ultrassons ou brasagem, enquanto a forma final é obtida por corte a laser ou maquinagem CNC. Esta técnica é uma das mais populares para realizar protótipos num curto espaço de tempo e a baixo custo. Algumas das desvantagens desta técnica passam por não ser possível fabricar peças em materiais metálicos e pelo desperdício de material produzido pelo corte da peça [22].

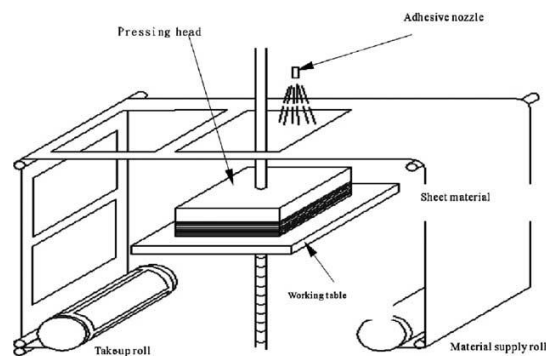


Figura 1.7. Esquema da tecnologia LOM (adaptado de [22]).

### 1.1.7. Extrusão de Material

A extrusão de material é um processo no qual o material é dispensado seletivamente através de um bico ou orifício para uma base [3]. A extrusão segue um caminho

predeterminado construindo o componente, camada sobre camada. Este é o processo de FA mais difundido. De entre todas as tecnologias que recorrem a este processo, o Fabrico por Filamento Fundido (do inglês Fused Filament Fabrication - FFF) é a mais amplamente utilizada devido à sua combinação de simplicidade, baixo custo, velocidade de produção e grande variedade de equipamentos. Os materiais mais utilizados são sem dúvida os polímeros sob a forma de filamento. Este é empurrado através de um bico injetor aquecido onde ocorre a sua fusão (se semi-cristalino ou o amolecimento amorfo do polímero). A cabeça de impressão move-se depositando o polímero seguindo um trajeto pré-determinado, camada sobre camada (Figura 1.8). Atualmente o FFF também permite o processamento de metais, cerâmicos e até comida. Contudo, e tal como já referido, os materiais mais utilizados são os polímeros termoplásticos ou compósitos de matriz termoplástica [23][24]. O FFF tem algumas limitações, nomeadamente baixa precisão dimensional e propriedades mecânicas anisotrópicas [1][24].

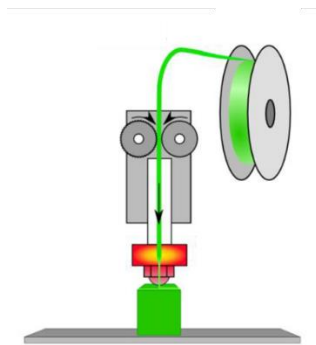


Figura 1.8. Esquema da tecnologia FFF (adaptado de [25]).

## 1.2. Materiais Compósitos

A definição de material compósito segundo a IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) é “um material multicomponente que contém vários e distintos domínios de fase não gasosos, em que pelo menos um dos domínios de fase é uma fase contínua”. Os materiais compósitos são assim formados pela combinação de dois ou mais materiais com propriedades físicas, químicas e/ou mecânicas distintas. O fabrico de um compósito só se justifica quando o material resultante apresenta melhores propriedades do

que os materiais que lhe dão origem. Esta melhoria pode dizer respeito às propriedades mecânicas, tais como a rigidez e tenacidade, térmicas tais como a resistência à temperatura ou químicas, no caso de resistência a condições ambientais adversas.

Dependendo da aplicação pretendida, os compósitos podem ser fabricados para satisfazer requisitos geométricos, estruturais, mecânicos e químicos. Estes materiais são aplicados em áreas como construção, indústria automóvel, indústria aeronáutica, indústria naval e biomédica [26].

Como podemos ver na Figura 1.9 maioria dos materiais compósitos resulta da combinação de dois materiais, a matriz (fase contínua) que geralmente apresenta elevada ductilidade e baixa tensão de rotura e outro material (fase dispersa) que, geralmente, fornece grande parte das propriedades do material final. Podem existir três tipos de matriz: polimérica, metálica ou cerâmica [27].

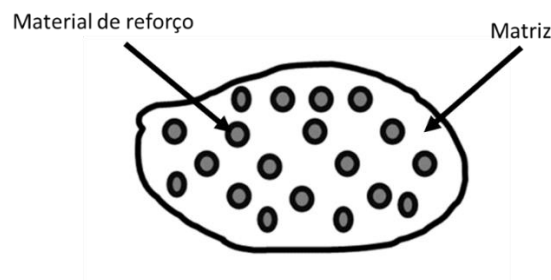


Figura 1.9. Representação de um material compósito.

### 1.2.1. Compósitos de Matriz Polimérica

Os compósitos de matriz polimérica são os mais utilizados no mercado, pois apresentam baixo custo, boas propriedades mecânicas, alta resistência a ambientes quimicamente agressivos, baixa densidade e fácil processamento. A matriz do compósito pode ser termoplástica ou termoendurecível, sendo que a primeira pode ser reutilizada/reciclada, já a segunda, após cura do material, não permite reutilização/reciclagem. Como se pode observar na Figura 1.10, os compósitos podem ser reforçados com partículas, reforçados com fibras curtas ou fibras longas, que muitas vezes se designam por estruturais [26].

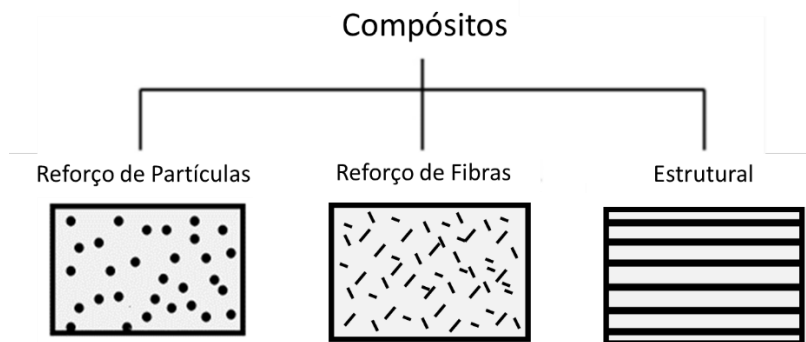


Figura 1.10. Exemplos de compositos.

No caso dos compositos de matriz polimérica, e devido à natureza de isolante térmico e elétrico da maioria dos polímeros, nos últimos anos tem-se assistido a um desenvolvimento dos compositos condutores elétricos de matriz polimérica (do inglês “Conductive Polymer Composite” - CPC). Estes materiais são essencialmente utilizados em âmbitos industriais e académicos e começam a ter cada vez mais destaque no mercado devido às suas boas propriedades físicas e à sua simplicidade de processamento.

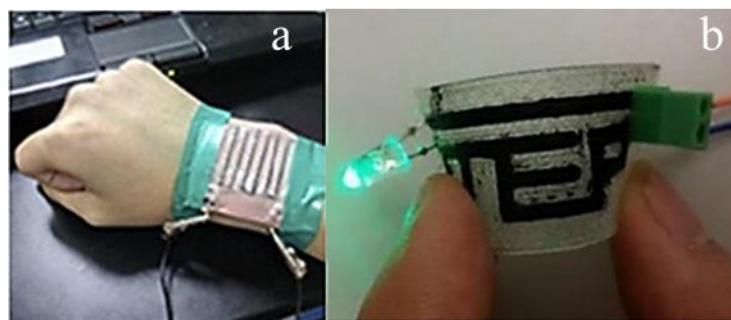
Considerando este conjunto de características dos CPC conjuntamente com o facto do processo de FA oferecer, ainda, liberdade para integração funcional, tal abre novos horizontes no design de peças inovadoras, por exemplo, uma integração local de estruturas eletricamente condutoras [2][26][28][16]. Também os componentes fabricados com multimateriais por FA demonstram um grande potencial, no que toca à integração de várias funções específicas de diferentes materiais combinados numa única peça, sem a necessidade de um processo de união adicional. Por exemplo, materiais condutores podem ser combinados com materiais de FA convencionais para promover condutividade elétrica e térmica dentro de áreas específicas da peça [26].

Geralmente, os CPCs para impressão 3D são formados por um polímero termoplástico e reforço de metal ou fibras de carbono condutoras que fazem com que o compósito tenha condutividade elétrica e térmica [16][29]. Embora as cargas metálicas tenham boa condutividade, têm um custo mais elevado e oxidam facilmente perdendo as suas propriedades. Já os materiais à base de carbono, devido ao arranjo regular dos átomos deste elemento químico, podem apresentar distintas propriedades tais como elevada condutividade, boa estabilidade química, baixa densidade e excelentes propriedades mecânicas. A variação destas propriedades tem sobretudo a ver com o tipo de hibridização

das ligações C-C. Com efeito, o diamante apresenta predominância de ligações  $sp^3$  e apresenta elevada dureza e é um isolante elétrico, enquanto a grafite, predominância de ligações  $sp^2$ , tem muito baixa dureza e é um bom condutor elétrico. Devido à variedade de propriedades, os materiais de carbono são frequentemente usados como cargas condutoras em compósitos com uma matriz polimérica [29].

Algumas das aplicações deste tipo de compósito processado por impressão 3D podem ser:

- Sensores de movimento com grande potencial na detecção da saúde humana (Figura 1.11). Estes sensores podem ser integrados em têxteis e serem usados para observar a saúdes de pacientes em tempo real, o que pode reduzir bastante a intensidade de trabalho dos profissionais de saúde [2][29];
- Sensores de deformação que podem ser utilizados na área de “soft robotics” [2];
- Eléttodos para electroestimulação muscular ou eletrocardiogramas [29];
- Circuitos elétricos (Figura 1.11) [28].



**Figura 1.11.** a) Sensor de movimento (adaptado de [29]), b) circuito elétrico flexível (adaptado de [30]).

Neste trabalho vão ser estudados dois filamentos compósitos com condutividade elétrica: o Filaflex<sup>®</sup> e o Koltron G1<sup>®</sup>.

Segundo o fornecedor RECREUS<sup>®</sup>, o Filaflex<sup>®</sup> é um filamento flexível com matriz de TPU (poliuretana termoplástica), que torna o filamento flexível, e reforço de “lampblack”, que torna o material condutor elétrico. Tem, ainda, uma duzera shore 92A. As suas propriedades elétricas são:

- resistividade elétrica  $\approx 3,9 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Segundo o fornecedor Add North's, Koltron G1<sup>®</sup> é um filamento com matriz de PVDF (poli (difluoreto de vinilo)) e carga de grafeno da Graphmatech<sup>®</sup>, o que lhe confere propriedades de auto-lubrificação e condutividade elétrica e térmica. Tem, ainda, como características ser resistente a uma variedade de produtos químicos, ser resistente à radiação UV e a elevadas temperaturas de trabalho contínuo e ser um bom retardante de chama. As suas propriedades elétricas e térmicas são:

- resistividade elétrica  $\approx 2,0 \Omega \cdot \text{cm}$ ;
- condutividade térmica  $0,5 \text{ W/m.K}$ .

Ambos os filamentos só recentemente foram comercializados pelo que não há literatura disponível sobre a sua caracterização, nem sobre o seu processamento por FFF. Por este motivo, o presente trabalho é a primeira abordagem conhecida ao processamento destes compósitos.



## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiais

Neste trabalho foram estudados dois filamentos compósitos de matriz polimérica com propriedades condutoras, a saber: FilaFlex<sup>®</sup>, um compósito constituído por uma matriz de poliuretana termoplástica (TPU) e reforço de “lampblack”, fornecido pela RECREUS<sup>®</sup>, Alicante, Espanha; e Koltron G1<sup>®</sup> constituído por uma matriz de poli(difluoreto de vinilo) (PVDF) e reforço de grafeno fornecido pela Add North<sup>®</sup>, Fagersta, Suécia. Todos os filamentos têm diâmetro de  $1,75 \pm 0,03$  mm.

### 2.2. Processamento por Impressão 3D

Para avaliar a influência do processamento nas propriedades mecânicas e condutoras dos filamentos em estudo, foram produzidos provetes de ensaio por fabrico aditivo, através da tecnologia FFF. Todos os provetes foram processados numa impressora 3D Original Prusa i3 MK3S+ com bico de aço de 0,4 mm de diâmetro (Figura 2.1).

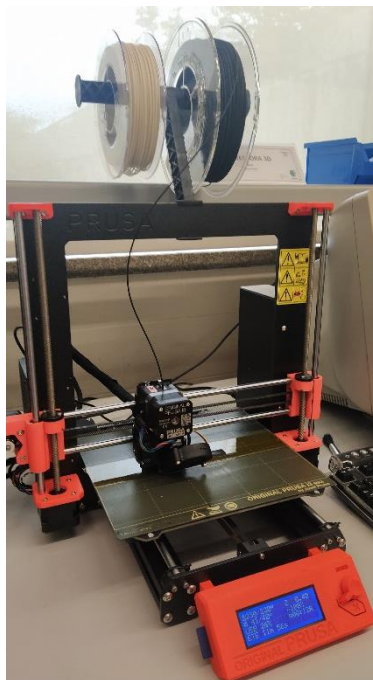


Figura 2.1. Impressora 3D Original Prusa i3 MK3S+.

Para definir os parâmetros de impressão, foi utilizado o programa *PrusaSlicer da Prusa Research by Josef Prusa*.

Para definir o ângulo de impressão ideal foi efetuado um teste preliminar onde se imprimiram 6 provetes do material FilaFlex<sup>®</sup>, com diferentes ângulos de impressão, para medição de resistência elétrica (3 provetes com ângulo de impressão de 0° e 3 provetes com ângulo de +45°/-45°). Após a análise dos resultados preliminares ficou estabelecido que os provetes a ensaiar seriam impressos com ângulo de impressão +45°/-45°. Na Tabela 2.1 está apresentado, para cada material, um resumo dos parâmetros de impressão que foram definidos para a produção dos provetes, todos com um enchimento (*infill*) de 100%.

**Tabela 2.1** Resumo dos parâmetros de impressão.

<b>Provetes para medição de resistência elétrica</b>					
<b>Material</b>	<b>Quantidade</b>	<b>T<sub>impressão</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>camã</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>V</b> <b>(mm/s)</b>	<b>Ângulo de</b> <b>impressão</b>
FilaFlex <sup>®</sup>	3	230	40	15	0°
FilaFlex <sup>®</sup>	3	230	40	15	+45°/-45°
Koltron G1 <sup>®</sup>	3	260	60	20	+45°/-45°
<b>Provetes para ensaios mecânicos</b>					
<b>Material</b>	<b>Quantidade</b>	<b>T<sub>impressão</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>camã</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>V</b> <b>(mm/s)</b>	<b>Ângulo de</b> <b>impressão</b>
FilaFlex <sup>®</sup>	11	230	40	15	+45°/-45°
Koltron G1 <sup>®</sup>	11	260	60	20	+45°/-45°

T – Temperatura; V – Velocidade.

## 2.3. Técnicas de Caracterização

### 2.3.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês “*Fourier transform infrared spectroscopy*” - FTIR) é uma técnica que permite identificar grupos químicos funcionais com ligações covalentes. Esta análise é realizada através da exposição do material a um feixe de energia na gama do infravermelho. Quando expostos ao feixe, as ligações covalentes de cada grupo químico funcional presente vibram num número de onda característico. Dado que cada grupo químico regista diferentes tipos de vibrações em números de onda específicos, através da comparação com tabelas pré-estabelecidas, é possível proceder à identificação destes grupos [31].

A análise dos filamentos neste trabalho foi realizada à temperatura ambiente, utilizando um espectrómetro Buker Alpha III (MIR, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) equipado com um acessório de reflexão total atenuada (do inglês “*Attenuated Total Reflectance*” – ATR) com um cristal de platina/diamante, um detetor RT-DLATGS e um divisor de feixe KBr. O registo do espectro foi conduzido com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 24 interferogramas de acumulação. Após a aquisição dos espetros, estes foram analisados através do software OPUS (Versão 8.5), fornecido pelo fabricante do equipamento.

### 2.3.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (do inglês “*Thermogravimetric Analysis*” - TGA) regista a variação da massa de um material quando exposto a um ciclo de aumento de temperatura pré-definido. Durante o ciclo de aquecimento são registadas as perdas/ganhos de massa do material, permitindo assim determinar a estabilidade térmica do mesmo [32].

Os resultados permitem calcular a primeira derivada dos perfis de TGA, em função da temperatura, (do inglês “*Derivative Thermogravimetry*” – DTG). A curva de DTG expõe o intervalo de temperaturas em que as perdas de massa ocorrem, bem como a temperatura a que a velocidade de perda de massa é máxima, designada por temperatura de pico ( $T_p$ ) [33].

O equipamento utilizado para avaliar a estabilidade térmica dos filamentos foi o TGA Q500 V20.13, da TA Instruments, com taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  e um fluxo constante de azoto de 50  $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ , no intervalo de temperaturas de 25-600 $^{\circ}\text{C}$ . O tratamento

dos dados foi feito através do software TA Instruments Universal Analysis 2000 (versão 4.5A), fornecido pelo fabricante.

### 2.3.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (do inglês “*Differential Scanning Calorimetry*” – DSC) registra as variações no fluxo de calor entre a amostra e um material de referência, quando sujeita a um ciclo de aquecimento e arrefecimento pré-definido. Esta técnica fornece informações sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de energia sob a forma de calor) e exotérmicos (liberação de energia sob a forma calor). Estas transições são posteriormente identificadas no perfil de fluxo de calor registado permitindo a identificação de eventos térmicos característicos de materiais poliméricos, tais como a temperatura de transição vítrea (do inglês “*Glass Transition Temperature*” -  $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) ou de fusão (do inglês “*Melting Temperature*” -  $T_m$ ) [34].

O equipamento utilizado para identificar os eventos térmicos foi o DSC Q100 V9.9 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e com fluxo constante de azoto de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O intervalo de temperaturas para os filamentos de Koltron G1<sup>®</sup> foi de  $-85$  a  $325^{\circ}\text{C}$  e para os filamentos de o FilaFlex<sup>®</sup> foi de  $-85$  a  $275^{\circ}\text{C}$ . Os limites dos ciclos de temperatura foram definidos após caracterização prévia dos materiais por TGA, permitindo assim estabelecer intervalos de temperatura adequados. Para o tratamento dos resultados foi utilizado o software da empresa TA Instruments Universal, o Analysis 2000 (versão 4.5A).

### 2.3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM - do inglês “*Scanning Electron Microscopy*”) é usada para caracterizar, entre outros, a morfologia de um material. Esta técnica tem como princípio de funcionamento a incidência de um feixe de eletrões na superfície da amostra. Quando o feixe incide na superfície da amostra gera a difusão, difração e emissão de eletrões da amostra que são posteriormente captados por um detetor que, posteriormente, converte o sinal em imagem. De entre os diferentes tipos de eletrões que permitem caracterização dos materiais em estudo os mais utilizados são os eletrões secundários, responsáveis pela visualização da morfologia superficial da amostra.

O equipamento para obter as imagens da superfície dos filamentos após rotura no ensaio de tração foi um Hitachi, modelo SU3800. A corrente de feixe utilizada foi de 70  $\mu\text{A}$  e a tensão de aceleração do feixe foi de 15 kV.

### 2.3.5. Resistência Elétrica

A medição das propriedades elétricas foi efetuada por duas abordagens: uma que podemos designar de estática e outra como dinâmica. Para as medições estáticas de resistência elétrica dos filamentos, foram cortadas amostras de filamento com 120 mm de comprimento, e posteriormente, foi aplicada tinta de prata nas extremidades das amostras (10 mm em cada extremidade), como exemplificado na Figura 2.2.

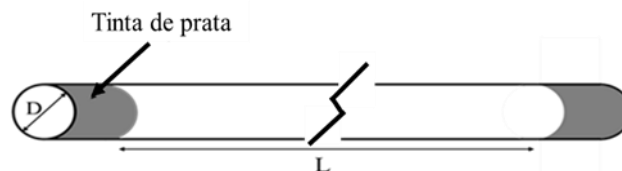


Figura 2.2. Esquema das amostras de filamento.

Esta tinta foi aplicada para facilitar a passagem de corrente elétrica nos pontos de medição e, assim, adquirir resultados mais fidedignos. A resistência elétrica, em  $\text{k}\Omega$ , foi medida conectando as extremidades das amostras a um multímetro digital Xindar, utilizando, desta forma, o método de dois pontos, previamente descrito na literatura [28].

Para cada um dos materiais foram consideradas 3 amostras. Após o registo dos dados, foram calculadas a resistividade (Equação 2.1) e a condutividade (Equação 2.2) elétrica dos materiais dos filamentos [35][36].

$$\rho = \frac{A \times R}{L} \quad (\Omega \cdot \text{mm}) \quad (2.1)$$

onde  $\rho$  é a resistividade elétrica do material,  $A$  é a área de secção do filamento,  $R$  é a resistência elétrica do material e  $L$  é a distância entre as pontas de prova do multímetro.

$$\sigma_e = \frac{1}{\rho} \quad (\text{S} \cdot \text{mm}^{-1}) \quad (2.2)$$

onde  $\sigma_e$  é a condutividade elétrica do material.

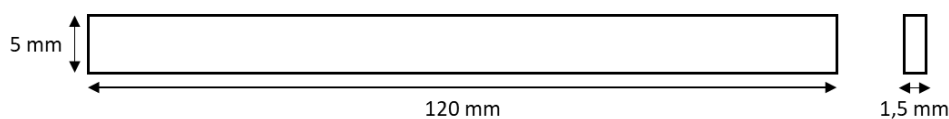
A medição de resistência elétrica nos provetes foi realizada do mesmo modo que a medição nos filamentos, tendo como objetivo averiguar se as propriedades elétricas e térmicas dos materiais se mantinham após o processamento. Na avaliação estática, foi aplicada tinta de prata na extremidade dos provetes (deixando um comprimento de 10 mm, não pintado) e foi medida a resistência elétrica, em  $k\Omega$ , ligando as extremidades dos provetes a um multímetro digital Xindar (Figura 2.3).



**Figura 2.3.** Medição de resistência elétrica após processamento do material.

De acordo com o referido na secção 2.2, foi realizado um teste preliminar para avaliar a influência de diferentes ângulos de impressão ( $0^\circ$  e  $+45^\circ/-45^\circ$ ) na estabilidade da condução elétrica. Para este teste preliminar foram impressos três provetes de FilaFlex<sup>®</sup> com um ângulo de enchimento de  $0^\circ$  e três provetes de FilaFlex<sup>®</sup> com ângulo de enchimento de  $+45^\circ/-45^\circ$ . Posteriormente, foram impressos três provetes de Koltron G1<sup>®</sup> com o ângulo de impressão com melhores resultados na medição preliminar.

As dimensões dos provetes para estas medições são  $120 \times 5 \times 1,5$  mm, como representado na Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Dimensões dos provetes para medição de resistência elétrica.

A Tabela 2.2 apresenta a média das dimensões reais dos provetes impressos para este ensaio.

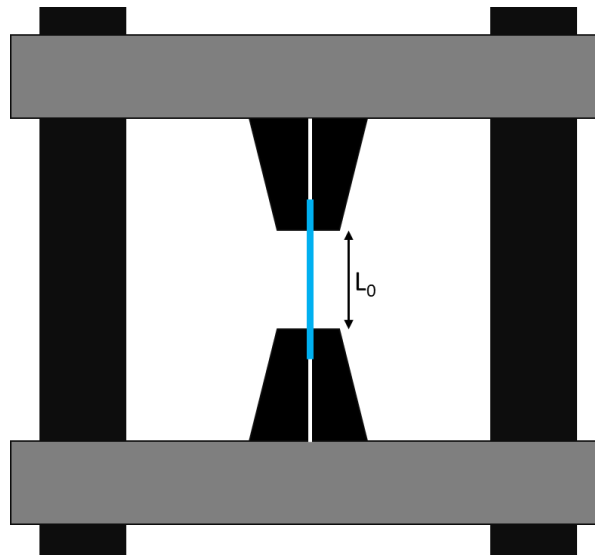
**Tabela 2.2.** Dimensões dos provetes impressos para medições de resistência elétrica.

Material	Ângulo de enchimento	Largura (mm)	Espessura (mm)
FilaFlex®	+45°/-45°	5,0 ±0,0	1,3±0,0
FilaFlex®	0°	5,3±0,5	1,2±0,2
Koltron G1®	+45°/-45°	5,3±0,0	1,3±0,0

Muitas vezes é necessário avaliar a evolução de uma determinada propriedade durante uma solicitação mecânica. Neste trabalho foi utilizado um ensaio de tração convencional para esse efeito.

O ensaio de tração consiste na aplicação de uma força de tração uniaxial, a uma velocidade constante, numa amostra de um determinado material, promovendo a rotura da amostra na direção do esforço. Este ensaio permite determinar algumas propriedades mecânicas do material tais como o módulo de elasticidade (E), a resistência à tração ( $\sigma$ ), a deformação à rotura ( $\epsilon$ ) e a ductilidade [37]. Dadas as propriedades condutoras anunciadas pelos fabricantes de cada material, neste ensaio foi feito o registo da variação da resistência elétrica em simultâneo com o registo da força e deformação do material. Este ensaio é o que foi designado como dinâmico. Para estes ensaios foram preparadas cinco amostras de 80 mm de comprimento de cada filamento. Os ensaios foram feitos com recurso a um equipamento Instron 5943, com uma célula de carga de 1 kN, com velocidade de 1 mm.min<sup>-1</sup>, adaptado para medir a resistência elétrica das amostras durante o ensaio de

tração. As amostras dos filamentos foram dispostas a uma distância entre garras ( $L_0$ ) de  $41 \pm 1$  mm (Figura 2.5).



**Figura 2.5.** Esquema de equipamento de resistência à tração durante um ensaio a um filamento.

Para realizar a medição da resistência eléctrica dos filamentos durante o ensaio mecânico, foi utilizado um multímetro gwInstek dgm-8351 que está integrado no equipamento de ensaio de tração. Foi colocada uma fita de cobre nas extremidades dos filamentos, na qual se ligou o multímetro, permitindo a medição da resistência eléctrica. Para garantir a fixação das amostras do material FilaFlex<sup>®</sup> foi necessário colocar lixa nas amarras. O teste foi realizado em cinco amostras de cada filamento.

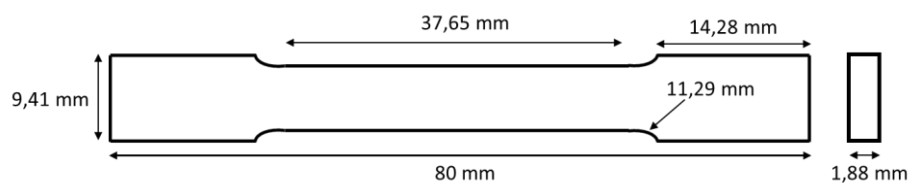
Os ensaios dos provetes impressos foram realizados de forma similar à descrita para os filamentos. Na Figura 2.6 está representado o ensaio de tração e medição de resistência eléctrica, bem como o provete com a fita de cobre.





**Figura 2.6.** a) Equipamento de ensaios de tração e medição de resistência elétrica; b) Provete com fita de cobre nas extremidades.

Os provetes preparados para estes ensaios mecânicos têm a configuração comumente conhecida como osso de cão (do inglês “dogbone”) e foram impressos com ângulo de impressão  $+45^{\circ}/-45^{\circ}$ . Os provetes foram modelados segundo a norma ISO 527-2 [38] (Figura 2.7). Nestes testes foram avaliados cinco provetes de cada material.



**Figura 2.7.** Dimensões dos provetes para medição de resistência elétrica.

A resistência elétrica dos provetes impressos foi também avaliada durante ensaios de tração cíclicos de carga e descarga sucessivas dentro do domínio elástico. Este ensaio eletromecânico estuda a variação da resistência elétrica de provetes submetidos a 100 ciclos consecutivos de carga-descarga (0-5 N). Este ensaio é importante para conhecer o comportamento dos materiais compósitos durante a sua utilização. Para este ensaio foram utilizados seis provetes impressos de cada material.



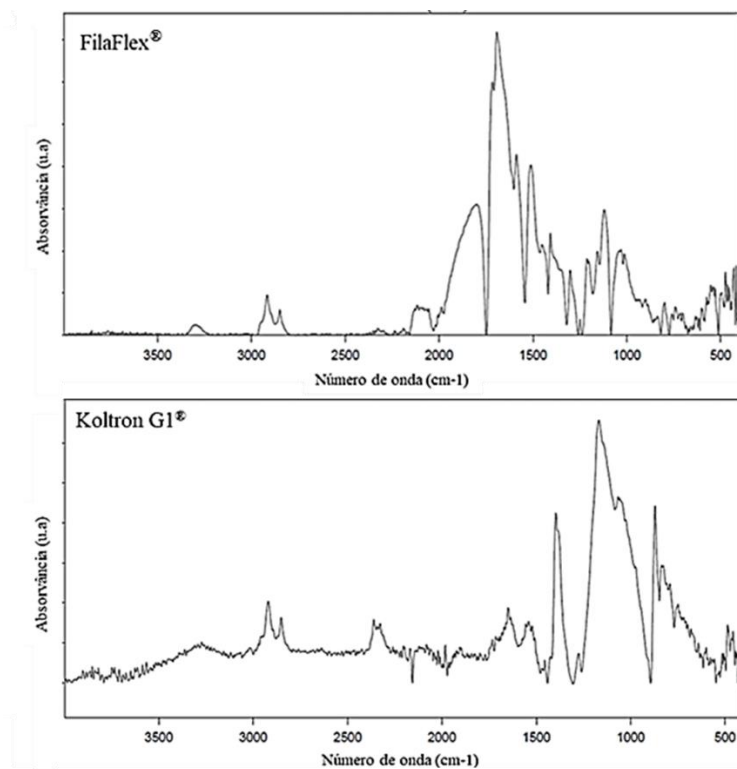
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a descrição dos materiais, técnicas de processamento e caracterização, de acordo com o procedimento experimental descrito no capítulo 2, neste capítulo é feita a apresentação dos resultados e respetiva análise.

#### 3.1. Caracterização dos Filamentos

##### 3.1.1. Análise Química

Os filamentos utilizados neste trabalho foram analisados com recurso a FTIR com o objetivo de identificar os grupos químicos funcionais presentes. Este procedimento permite validar a pouca informação disponibilizada pelos fornecedores, nomeadamente o polímero base, e, se possível, inferir sobre a presença de possíveis aditivos. A Figura 3.1 apresenta os espectros FTIR dos filamentos dos compósitos.



**Figura 3.1.** Espectro FTIR de filamentos de materiais compósitos usados neste estudo.

As bandas de vibração dos filamentos de material compósito estão identificadas nas Tabelas 3.1 e 3.2, considerando os polímeros base de TPU e PVDF para o FilaFlex® e Koltron G1®, respetivamente.

**Tabela 3.1.** Identificação das principais bandas FTIR do filaments de FilaFlex®.

<b>FilaFlex®</b>		
<b>Banda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Identificação</b>	<b>Ref.</b>
3294	N-H vibração de alongação	[39][40]
2915	CH <sub>2</sub> vibração de alongação assimétrica	[41]
2848	CH <sub>2</sub> vibração de alongação simétrica	[41]
1800	C=O vibração de alongação	[42]
1693	C=O (da ligação uretana) vibração de alongação	[43]
1588	C-N (da ligação uretana) vibração de deformação	[43]
1511	N-H vibração de alongação	[41]
1407	CH <sub>2</sub> vibração de deformação	[39]
1301	C-O-C vibração de alongação	[42]
1156	C-O-C vibração de alongação	[40]
1031	C-O-C vibração de alongação	[42]

**Tabela 3.2.** Identificação das principais bandas FTIR do filamento de Koltron G1®.

<b>Koltron G1®</b>		
<b>Banda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Identificação</b>	<b>Ref.</b>
2920 e 2852	vibração de alongação assimétrica e simétrica de CH <sub>3</sub> (correspondem a cadeias de terminação)	[44]
1396	vibração de deformação de CH <sub>2</sub> característica da fase β	[45][46]
1170 e 1069	vibração de alongação assimétrica e simétrica de CF <sub>2</sub> característica da fase β, respetivamente	[47]
870	Vibração de deformação fora do plano de C-H característica da fase α	[48]
837	vibração de deformação de CH <sub>2</sub> e vibração de alongação assimétrica de CF <sub>2</sub> da fase β	[45][47]

Na análise do espectro do filamento de FilaFlex® foram observadas vibrações características da TPU, nomeadamente a vibração de alongação das ligações N-H em 3294 cm<sup>-1</sup>, as vibrações de alongação assimétrica e simétrica de CH<sub>2</sub> em 2915 e 2848 cm<sup>-1</sup>, respetivamente, a vibração de alongação do grupo C=O da ligação uretana em 1693 cm<sup>-1</sup>, a

vibração de deformação do grupo C-N da ligação uretana em  $1588\text{ cm}^{-1}$ , a vibração de alongação de N-H em  $1511\text{ cm}^{-1}$ , a vibração de deformação  $\text{CH}_2$  em  $1407\text{ cm}^{-1}$  e a vibração de alongação do grupo éter (C-O-C) em  $1156\text{ cm}^{-1}$  [39][40][41][43]. No espectro do filamento de Koltron G1<sup>®</sup> estão presentes bandas características do PVDF em  $1396\text{ cm}^{-1}$ , associada à vibração de deformação de  $\text{CH}_2$  característica da fase  $\beta$ , em  $1170$  e  $1069\text{ cm}^{-1}$ , associada à vibração de alongação assimétrica e simétrica de  $\text{CF}_2$ , respetivamente, característica da fase  $\beta$ , em  $870\text{ cm}^{-1}$ , associada à vibração de deformação fora do plano de C-H característica da fase  $\alpha$  e em  $837\text{ cm}^{-1}$ , associada à vibração de deformação de  $\text{CH}_2$  e vibração de alongação assimétrica de  $\text{CF}_2$  da fase  $\beta$  [44][45][46][47][48].

Segundo a análise feita aos espectros dos materiais, os filamentos apresentam as bandas de vibração das ligações correspondentes aos grupos químicos funcionais característicos da matriz polimérica de cada filamento. Isto significa que o material polimérico não sofre alterações na estrutura química com a adição de material condutor.

### 3.1.2. Análise Térmica

Porque, neste trabalho, o processamento é feito por fabrico aditivo, utilizando uma tecnologia que é dependente da temperatura, é de extrema importância fazer a caracterização térmica dos materiais antes de qualquer processamento. Por este motivo, os dois filamentos foram caracterizados por TGA e depois por DSC. A estabilidade térmica e a quantidade de resíduo deixado após os testes dos filamentos foram avaliadas por TGA. As curvas termogravimétricas e respetivas derivadas (DTG) estão apresentadas na Figura 3.2.

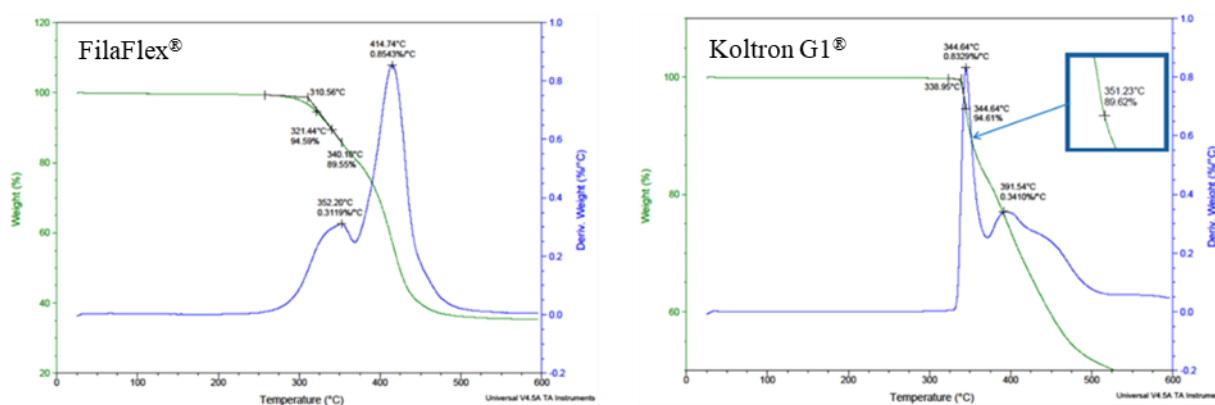


Figura 3.2. Curvas TGA/DTG dos filamentos.

O FilaFlex<sup>®</sup>, à base de TPU, tem dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio acontece entre 250°C e 380°C e corresponde à decomposição da ligação uretana da TPU. O segundo estágio ocorre entre 380°C e 450°C e está associado à degradação das cadeias poliméricas de poliál presentes na TPU. Os diferentes estágios de degradação podem ser mais claramente observados pelo comportamento da curva DTG onde existem dois picos em torno de 352 e 415°C [49][50]. Durante a segunda etapa, a reação é causada pela degradação de segmentos de poliéter, o que foi evidenciado pela mesma temperatura de pico de decomposição nas curvas DTG [50].

De igual forma, o Koltron G1<sup>®</sup>, à base de PVDF, apresenta dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio, entre 330°C e 380°C, corresponde à fratura da ligação carbono-hidrogénio e formação de fluoreto de hidrogénio e o segundo estágio, entre 380-600°C, representa uma degradação do restante material [51].

A Tabela 3.3 apresenta as temperaturas de início de perda de propriedades ( $T_{on}$ ), de perda de 5% da massa total do material ( $T_{5\%}$ ), de perda de 10% da massa total do material ( $T_{10\%}$ ), de pico, para a qual a perda de massa tem um valor de velocidade máxima, ( $T_p$ ) e a percentagem de resíduo deixado após o teste identificadas nas curvas TGA/DTG dos filamentos.

**Tabela 3.3.** Temperaturas das curvas TGA/DTG e quantidade de resíduo após degradação.

Filamento	$T_{on}$ (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{p,1}$ (°C)	$T_{p,2}$ (°C)	Resíduo (%)
FilaFlex <sup>®</sup>	310,6	321,4	340,2	352,2	414,7	35
Koltron G1 <sup>®</sup>	339,0	344,6	351,2	344,6	391,5	46

De acordo com os dados apresentados, é possível concluir que o material composto FilaFlex<sup>®</sup> é termicamente estável até aproximadamente 310°C. Apesar das temperaturas determinadas no material FilaFlex<sup>®</sup> apresentarem pequenas diferenças em relação ao reportado na literatura [49], pode ser concluído que o processamento deste material em forma de filamento e a adição de material condutor não alteraram significativamente a estabilidade térmica do material. De trabalhos anteriores efetuados no nosso e em outros grupos de investigação é sabido que o resíduo dos filamentos de TPU, após análise TGA, é

de cerca de 5% [49]. Tal implica que, neste compósito, a percentagem de reforço condutor corresponderá a cerca de 30%, em peso, do compósito.

O Koltron G1<sup>®</sup> é termicamente estável até aproximadamente 340°C. Segundo a literatura, o PVDF puro é termicamente estável até aproximadamente 406°C [52]. Resultados de um estudo reportado da literatura mostram que a adição de grafeno ao material PVDF não altera significativamente a estabilidade térmica [52], o que permite inferir que o processo de extrusão deste material em forma de filamento pode ter tido influência na estabilidade térmica deste material. A quantidade de resíduo deixado após a degradação de PVDF puro é reportado na literatura como sendo cerca de 30% [53][54]. Desta forma, é possível inferir que neste compósito a quantidade de reforço condutor é de cerca de 15% em peso, metade do avaliado no FilaFlex<sup>®</sup>.

A análise térmica por DSC permitiu determinar os eventos térmicos dos materiais durante o aquecimento. As respetivas curvas de fluxo de calor estão apresentadas na Figura 3.3.

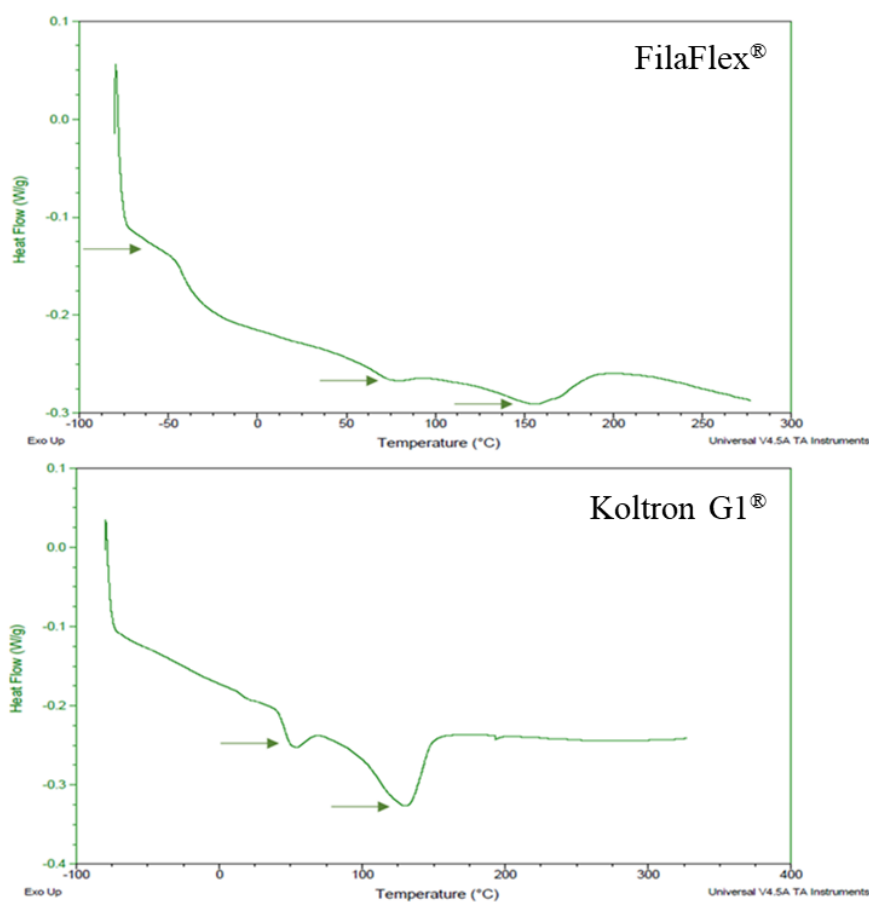


Figura 3.3. Curvas DSC dos filamentos.

A Tabela 3.4 apresenta as temperaturas às quais ocorrem os eventos térmicos de cada material, nomeadamente a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ).

**Tabela 3.4.** Temperaturas dos eventos térmicos dos filamentos, determinados por DSC.

<b>Filamento</b>	<b><math>T_{g1}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{g2}</math> (°C)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>
<b>FilaFlex<sup>®</sup></b>	-41,5	64,9	158,0
<b>Koltron G1<sup>®</sup></b>	53,9	-	130,2

A curva DSC do filamento de FilaFlex<sup>®</sup> apresenta três eventos térmicos, duas transições vítreas e uma fusão. Segundo a literatura, estes eventos térmicos podem estar associados à distribuição de segmentos (rígidos e macios) na TPU. Deste modo, a primeira temperatura de transição vítrea ( $T_{g1}$ ) está associada aos segmentos macios (soft segments) de polioli-diisocianatos em cadeias longas. A segunda temperatura de transição vítrea ( $T_{g2}$ ) está associada a segmentos duros (hard segments) formados nas fronteiras entre diisocianatos e cadeias de diol de pequena dimensão [35][55]. Como uma das temperaturas de transição vítrea se dá em torno dos  $-41,5^\circ\text{C}$ , teoricamente, o material à temperatura ambiente deveria apresentar alguma flexibilidade, o que na prática se verifica. A temperatura de fusão do filamento de FilaFlex<sup>®</sup> é de  $158,1^\circ\text{C}$ .

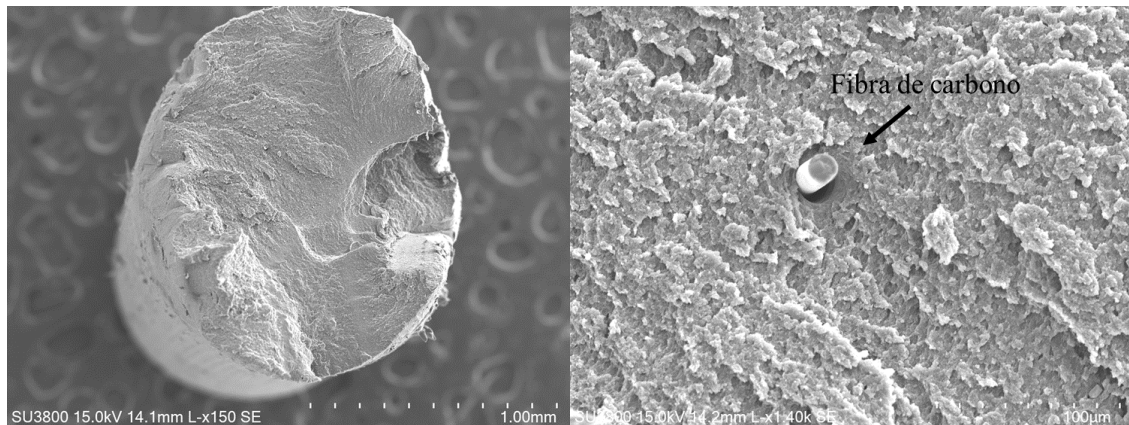
A curva DSC do filamento de Koltron G1<sup>®</sup> apresenta dois eventos térmicos. De acordo com a literatura, o primeiro evento térmico poderá ter várias origens: transição vítrea, reorganização da fase cristalina  $\alpha$  do PVDF e fusão de pequenos domínios cristalinos do PVDF [36]. O segundo evento térmico encontrado está associado à temperatura de fusão do material ( $T_m$ ) a  $130,2^\circ\text{C}$  [36][56].

As temperaturas de impressão dos filamentos de FilaFlex<sup>®</sup> e Koltron G1<sup>®</sup> devem estar compreendidas entre as suas temperaturas de fusão,  $T_m = 158,1^\circ\text{C}$  e  $T_m = 130,2^\circ\text{C}$ , respetivamente, e as temperaturas de início de perda de propriedades,  $T_{on} = 310,6^\circ\text{C}$  e  $T_{on} = 339,0^\circ\text{C}$ , respetivamente. Com esta análise térmica é possível assegurar que os filamentos podem ser impressos às temperaturas mencionadas no capítulo 2, nas condições ideais para a sua extrusão.

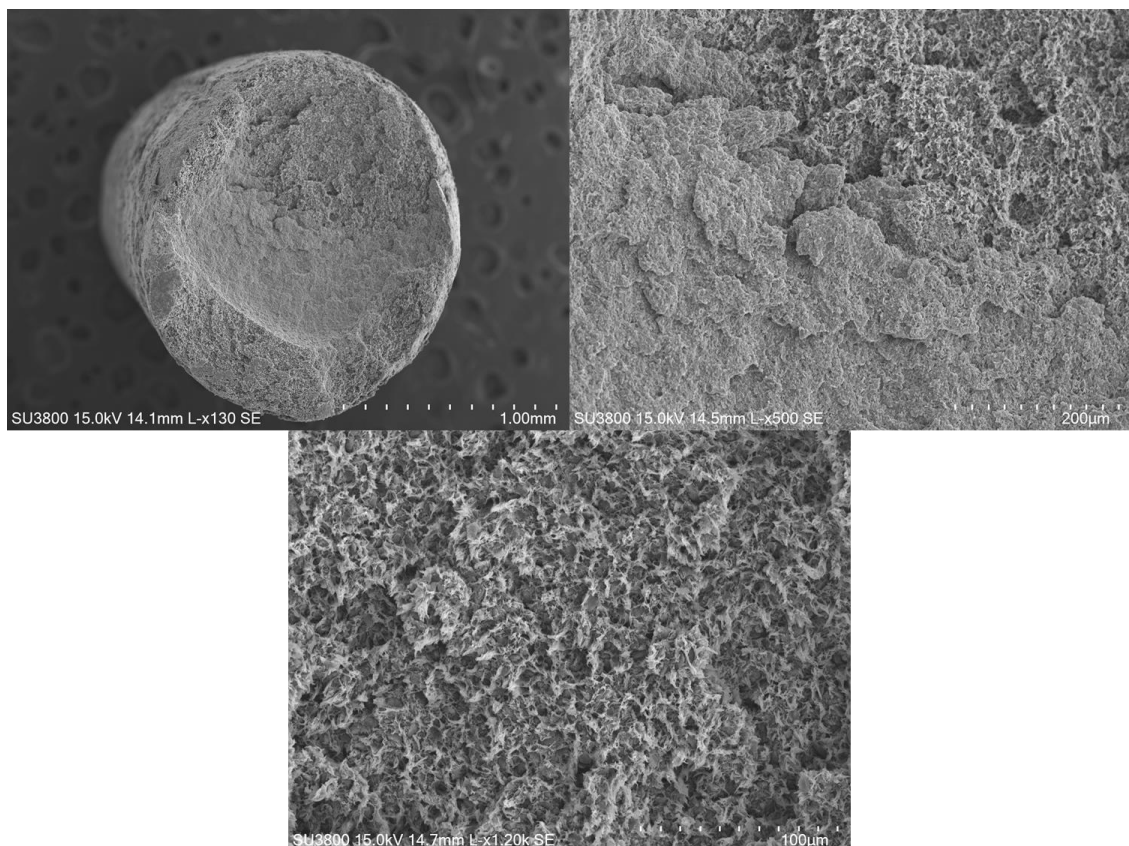


### 3.1.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A morfologia dos filamentos de FilaFlex® e de Koltron G1® foi observada na zona de fratura após o ensaio de tração. As Figuras 3.4 e 3.5 mostram as imagens SEM da secção transversal dos filamentos dos dois materiais.



**Figura 3.4.** Micrografias SEM da superfície de fratura do filamento FilaFlex®.



**Figura 3.5.** Micrografias SEM da superfície de fratura do filamento Koltron G1®.

As micrografias SEM evidenciam que:

- as superfícies de fratura são do tipo frágil, pois a área da secção é praticamente igual à área original do filamento antes de sujeito ao ensaio de tração; isto é, não ocorre a formação de estiramento (necking) muito comum em termoplásticos. Esta observação pouco comum pode estar relacionada com a presença do reforço que confere aos compósitos melhores propriedades mecânicas;

- o reforço do filamento FilaFlex<sup>®</sup> são fibras de carbono, cuja densidade por área é, aparentemente, muito baixa;

- o reforço do filamento Koltron G1<sup>®</sup> era descrito pelo fabricante como “aros de grafeno”; o equipamento SEM utilizado não tem resolução para a visualização de grafeno, seja qual for a sua conformação. Por este motivo, na superfície de fratura não é visível nenhuma morfologia diferenciadora que nos permita identificar o reforço.

### 3.1.4. Resistência Eléctrica

As medições de condutividade eléctrica dos filamentos foram avaliadas através da medição de resistência eléctrica usando o método reportado na literatura [28] e que foi anteriormente classificado como estático.

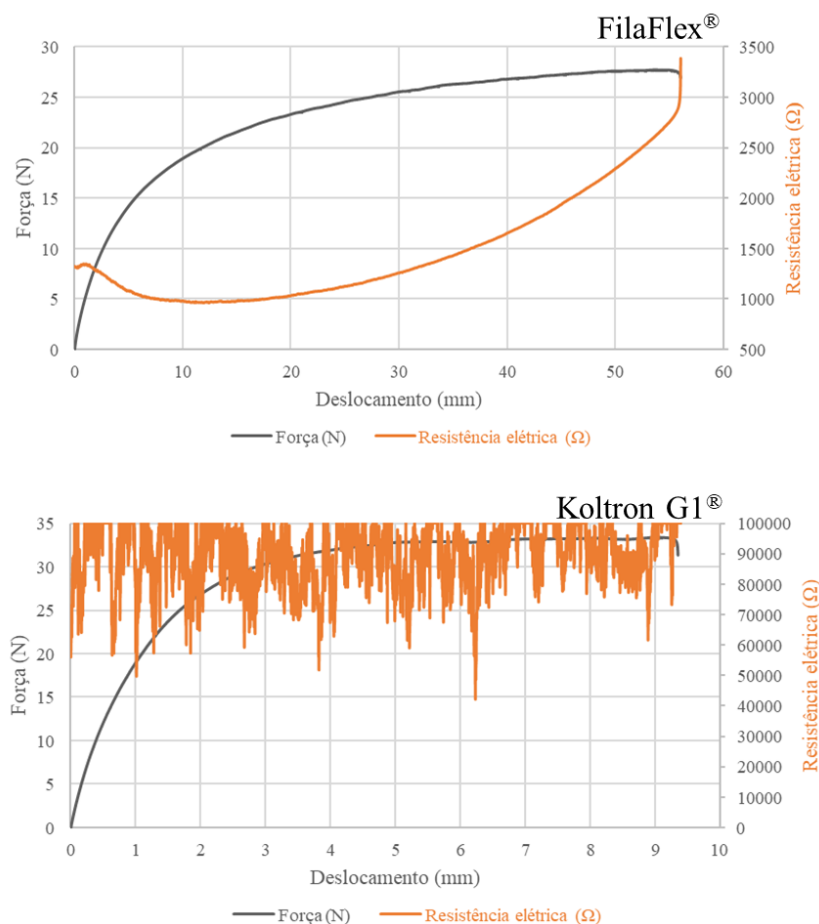
Após serem feitas as medições de resistência eléctrica (R) nas três amostras de filamento, foram calculadas as respectivas resistividade ( $\rho$ ) e condutividade ( $\sigma$ ) eléctricas (Tabela 3.5).

**Tabela 3.5.** Resistência, resistividade e condutividade eléctrica dos filamentos (método estático).

Material	R (k $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega$ .mm)	$\sigma_e$ ( $\mu$ S.mm <sup>-1</sup> )
FilaFlex <sup>®</sup>	1,3 $\pm$ 0,1	30,9 $\pm$ 2,5	33 $\pm$ 3
Koltron G1 <sup>®</sup>	1,4 $\pm$ 0,0	32,8 $\pm$ 0,8	30 $\pm$ 1

Este ensaio permitiu aferir que ambos os filamentos apresentam condutividade elétrica semelhante.

A condutividade elétrica foi também avaliada, com recurso à medição de resistência elétrica durante um ensaio de tração (ensaio que foi anteriormente designado como dinâmico). Para cada filamento foram realizados três ensaios de tração até à rotura. A Figura 3.6 apresenta os gráficos força e resistência elétrica vs. deslocamento representativos de cada material. A avaliação da resistência elétrica para o instante inicial ( $F=0$  N e deslocamento=0 mm) permitiu o cálculo da resistividade e condutividade elétricas (Tabela 3.6) e comparar com os valores do ensaio estático.



**Figura 3.6.** Gráficos de força e resistência elétrica vs. deslocamento dos filamentos.

**Tabela 3.6.** Resistência, resistividade e condutividade elétrica dos filamentos (ensaio dinâmico).

Material	R (k $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega$ .mm)	$\sigma_e$ ( $\mu$ S.mm <sup>-1</sup> )
FilaFlex <sup>®</sup>	1,2 $\pm$ 0,2	70,5 $\pm$ 13,9	14,9 $\pm$ 3
Koltron G1 <sup>®</sup>	78,1 $\pm$ 11,9	4526,0 $\pm$ 687,7	0,2 $\pm$ 0,0

Os resultados evidenciam que, apesar de não ser reportado na literatura, esta metodologia de medição da resistência eléctrica é mais precisa, permitindo aferir que o FilaFlex<sup>®</sup> apresenta melhor condutibilidade eléctrica que o Koltron G1<sup>®</sup>. Tal facto pode ser devido não só à forma do reforço (fibras alinhadas longitudinalmente com o filamento) mas também com a respetiva percentagem ponderal.

O gráfico do filamento de FilaFlex<sup>®</sup> mostra, no início do ensaio de tração, uma queda da resistência eléctrica do material entre, aproximadamente, 1 e 14 mm de deslocamento e, de seguida, uma subida gradual da resistência eléctrica até à rotura da amostra. O filamento de FilaFlex<sup>®</sup> apresenta uma resistência eléctrica, aproximadamente, 40 vezes mais baixa do que o filamento de Koltron G1<sup>®</sup>. Como é possível observar no gráfico da amostra de Koltron G1<sup>®</sup>, durante o ensaio de tração, o material apresenta um perfil com grandes variações de resistência eléctrica. De acordo com o já referido, esta inconstância poderá estar relacionada com a morfologia e a quantidade do reforço condutor utilizado.

A Tabela 3.7 apresenta os valores das propriedades mecânicas dos filamentos, determinadas a partir das curvas força vs. deslocamento.

**Tabela 3.7.** Propriedades mecânicas dos filamentos.

Material	P <sub>máx</sub> (N)	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
FilaFlex <sup>®</sup>	27 $\pm$ 1	11 $\pm$ 0	139 $\pm$ 21	10 $\pm$ 0	146 $\pm$ 20
Koltron G1 <sup>®</sup>	47 $\pm$ 10	20 $\pm$ 4	22 $\pm$ 1	18 $\pm$ 4	23 $\pm$ 2

P<sub>máx</sub> – Carga máxima aplicada;  $\sigma_m$  – Resistência à tração;  $\epsilon_m$  – Deformação à tração;  $\sigma_b$  – Tensão de rotura;  $\epsilon_b$  – Deformação à rotura.

Através dos resultados apresentados é possível concluir que o filamento de FilaFlex<sup>®</sup> apresenta valores de deformação muito elevados para cargas muito baixas em comparação com o filamento de Koltron G1<sup>®</sup>. Este resultado era esperado, uma vez que a matriz do

filamento de FilaFlex® é de TPU, cuja principal característica é a elevada deformabilidade. Por sua vez, o filamento de Koltron G1® é o material que apresenta maior resistência à tração devido, provavelmente, à maior percentagem de ordem estrutural (cristalinidade). Com efeito, apesar de serem dois polímeros semi-cristalinos, a presença da fase  $\beta$  no PVDF indicia um arranjo estereoquímico mais propenso a um bom “empilhamento” das macromoléculas e, conseqüentemente, mais percentagem de ordem estrutural.

## 3.2. Caracterização dos Materiais Após Impressão

### 3.2.1. Resistência Elétrica

#### 3.2.1.1. Ensaio Estático

Os resultados do teste preliminar feito a seis provetes de FilaFlex®, para avaliar a variação de propriedades elétricas em função do ângulo de enchimento ( $0^\circ$  e  $+45^\circ/-45^\circ$ ), estão apresentados na Tabela 3.8.

**Tabela 3.8.** Influência do ângulo de enchimento na resistência, resistividade e condutividade elétrica.

Material	Ângulo de enchimento	R (k $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega$ .mm)	$\sigma_e$ ( $\mu$ S.mm <sup>-1</sup> )
FilaFlex®	$0^\circ$	$1,5 \pm 0,0$	$92,2 \pm 5,4$	$10 \pm 0,0$
FilaFlex®	$+45^\circ/-45^\circ$	$1,6 \pm 0,2$	$102,6 \pm 11,4$	$11 \pm 0,0$

De acordo com a literatura, durante o processamento por FFF e durante o ensaio de tração realizado na direção com que o provete foi impresso, o ângulo de impressão de  $0^\circ$  é o que garante uma menor disrupção do material condutor inserido no filamento [26]. No entanto, esta afirmação é apenas completamente transponível para compósitos em que o material condutor está orientado longitudinalmente com o filamento e com a direção de impressão. Nos testes efetuados, a diferença não é significativa e como o ângulo de impressão de  $+45^\circ/-45^\circ$  é o que induz uma melhor distribuição de tensões nos provetes após impressão [5][57], foram impressos, os restantes provetes dos dois materiais com ângulo de enchimento de  $+45^\circ/-45^\circ$ .

Na Tabela 3.9 estão apresentados os resultados médios das medições de resistência elétrica dos provetes do material Koltron G1<sup>®</sup> e a resistividade e a condutividade elétricas calculadas através da medição de resistência elétrica e das dimensões de cada provete.

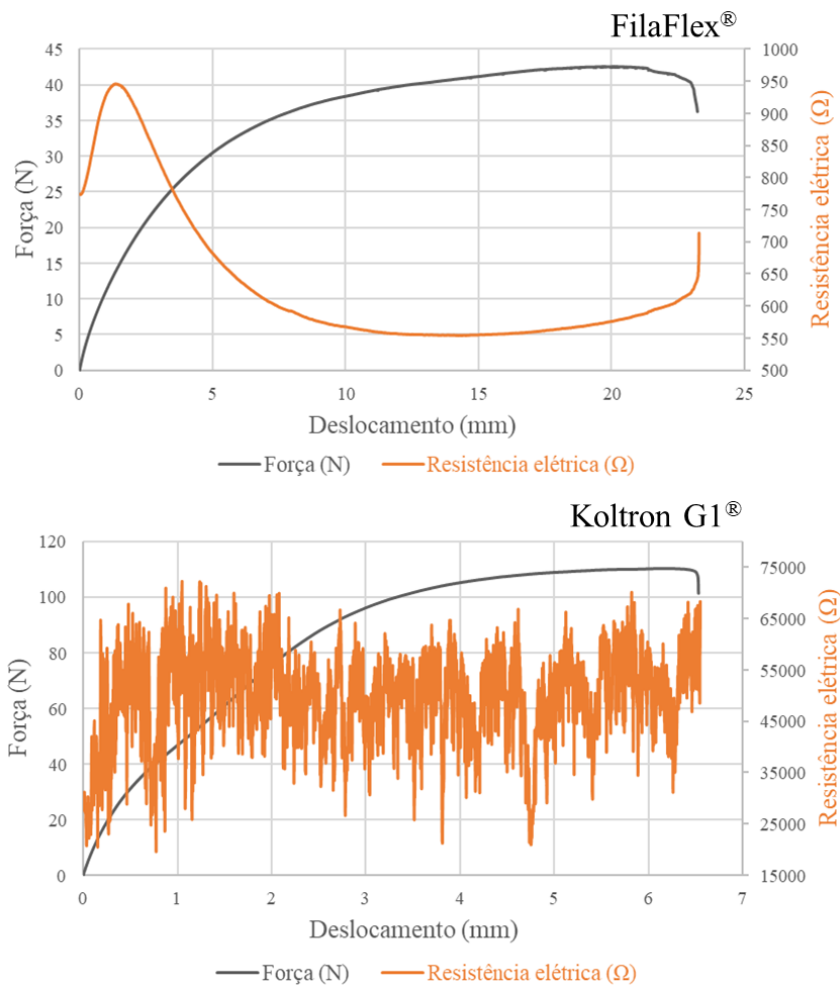
**Tabela 3.9.** Resultados médios das propriedades elétricas de provetes do material Koltron G1<sup>®</sup> com ângulo de enchimento +45°/-45°.

Material	Ângulo de enchimento	R (kΩ)	$\rho$ (Ω.mm)	$\sigma_e$ (μS.mm <sup>-1</sup> )
Koltron G1 <sup>®</sup>	+45°/-45°	1,0±0,0	68,1±1,6	15±0,0

No caso do Koltron G1<sup>®</sup>, aparentemente, há um decréscimo da condutividade elétrica após processamento com o ângulo de enchimento selecionado. Neste caso como não sabemos como se encontram dispersas as argolas de grafeno na matriz apenas podemos adiantar a possibilidade de um processamento que não coincide com a direção e sentido de solicitação mecânica, também prejudica a condução elétrica do provete impresso neste compósito.

### 3.2.1.2. Ensaio Dinâmico

As propriedades dos provetes impressos foram estudadas com recurso a medição de resistência elétrica durante os ensaios de tração (ensaio dinâmico). Para os provetes impressos nos dois materiais foram realizados cinco ensaios de tração até à rotura. A Figura 3.7 apresenta os gráficos força e resistência elétrica vs. deslocamento representativos dos provetes de cada material.



**Figura 3.7.** Gráficos de força e resistência elétrica vs. deslocamento dos provetes dos dois materiais.

Os gráficos mostram que, há semelhança do que aconteceu nos ensaios dos filamentos, o provete impresso de FilaFlex®, quando sujeito a tração, tem uma maior estabilidade elétrica e menor resistência elétrica do que o provete de Koltron G1®.

Considerando os valores registados para a resistência elétrica de cada provete no início de cada ensaio ( $F=0$  N e deslocamento=0 mm) e foram calculadas a respetivas resistividades ( $\rho$ ) e condutividades ( $\sigma$ ) elétricas (Tabela 3.10).

**Tabela 3.10.** Valores da resistência, resistividade e condutividade elétrica dos provetes.

Material	R (kΩ)	$\rho$ (Ω.mm)	$\sigma_e$ ( $\mu\text{S}.\text{mm}^{-1}$ )
FilaFlex®	$0,8 \pm 0,03$	$189,8 \pm 7,5$	$5,2 \pm 0,2$

<b>Koltron G1<sup>®</sup></b>	17,7±4,4	4356,9±1073,6	0,3±0,0
-------------------------------	----------	---------------	---------

Os valores calculados dos provetes mostram que, há semelhança do ocorrido no mesmo teste para os filamentos, os provetes de compósito de base TPU apresentam melhor condutividade elétrica do que o compósito à base de PVDF. No entanto, deve ser ressaltado que enquanto para o Koltron G1<sup>®</sup> o valor dos provetes processados apresenta o mesmo valor de condutividade elétrica do que o calculado para o filamento, o processamento por FFF diminuiu significativamente a condutividade dos provetes de FilaFlex<sup>®</sup>. Esta constatação pode ser consequência do ângulo de enchimento dos provetes.

A Tabela 3.11 apresenta os valores das propriedades mecânicas dos provetes impressos dos dois materiais, determinadas a partir das curvas força vs. deslocamento.

**Tabela 3.11.** Propriedades mecânicas dos provetes impressos.

<b>Material</b>	<b>P<sub>máx</sub> (N)</b>	<b>σ<sub>m</sub> (MPa)</b>	<b>ε<sub>m</sub> (%)</b>	<b>σ<sub>b</sub> (MPa)</b>	<b>ε<sub>b</sub> (%)</b>
<b>FilaFlex<sup>®</sup></b>	42 ± 7	4 ± 1	47 ± 7	3 ± 1	57 ± 6
<b>Koltron G1<sup>®</sup></b>	113 ± 6	11 ± 1	14 ± 3	10 ± 1	15 ± 3

P<sub>máx</sub> – Carga máxima aplicada; σ<sub>m</sub> – Resistência à tração; ε<sub>m</sub> – Deformação à tração; σ<sub>b</sub> – Tensão de rotura; ε<sub>b</sub> – Deformação à rotura.

Como era esperado, a resistência à tração do provete impresso de Koltron G1<sup>®</sup> é muito superior à resistência à tração do provete impresso de FilaFlex<sup>®</sup>, dadas as propriedades e características das suas matrizes poliméricas. Tal como aconteceu com as amostras de filamento, o provete de FilaFlex<sup>®</sup> apresenta valores de deformação muito elevados para cargas muito baixas. Em conclusão, analisando os provetes dos dois materiais até à rotura, o provete de FilaFlex<sup>®</sup> é o que apresenta maior percentagem de deformação e menor resistência à tração. Este resultado está de acordo com o previsto, uma vez que este material compósito tem uma matriz polimérica com elevada flexibilidade.

Através dos valores das propriedades mecânicas dos provetes e dos filamentos (Tabela 3.6) é possível constatar que, no ensaio de tração, a carga máxima aplicada nos filamentos é bastante inferior à carga máxima aplicada nos provetes. Isto deve-se à área da secção dos

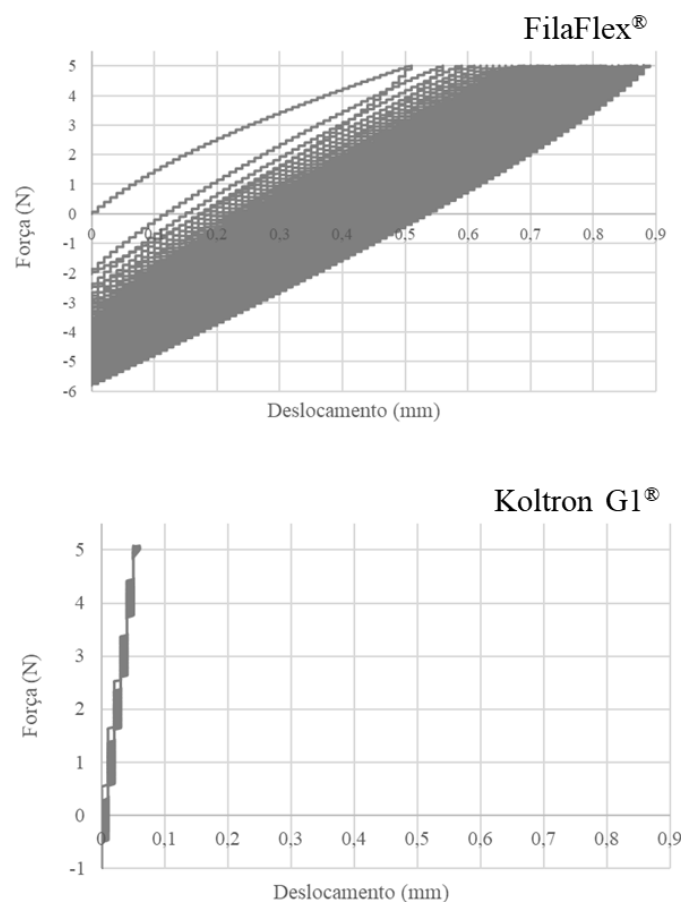


provetes ser 5 vezes superior à área da secção dos filamentos. Por consequência, os provetes têm uma menor resistência e deformação à tração em comparação com os filamentos.

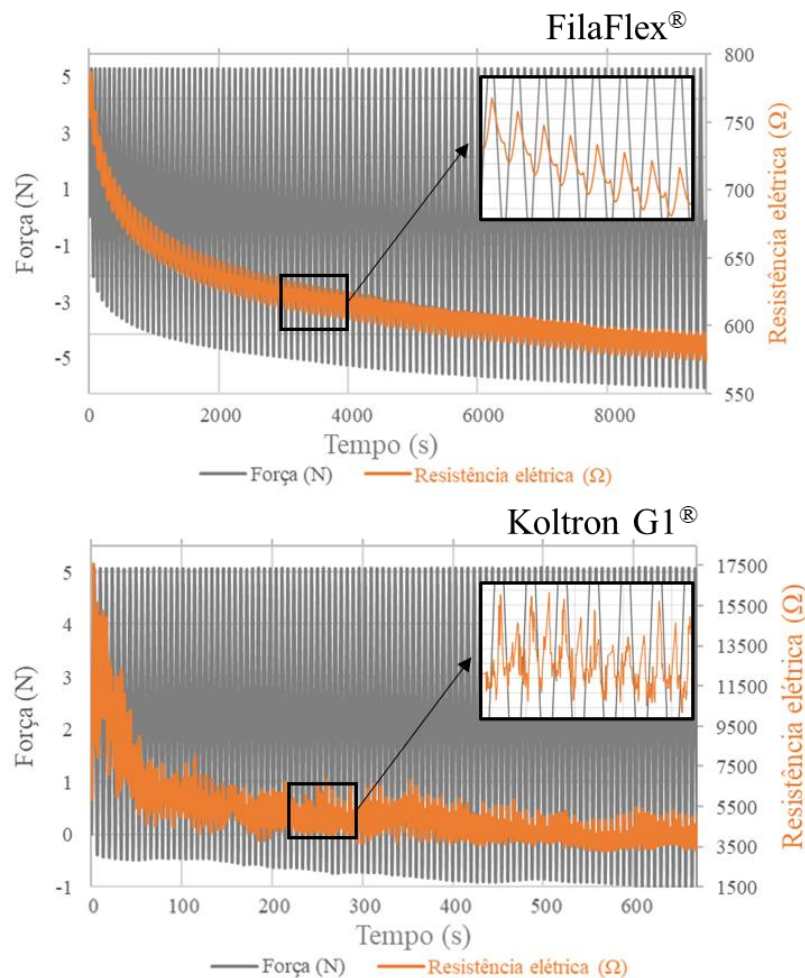
### 3.2.1.3. Ensaio Cíclico

Para além dos ensaios de tração, foram realizados, igualmente, ensaios cíclicos, de carga e descarga, para o estudo dos dois materiais impressos. Este ensaio teve como finalidade aferir de que modo a condutividade elétrica dos dois compósitos variava quando utilizado num componente sujeito a uma ligeira sollicitação longitudinal. A carga máxima imposta para os ensaios cíclicos foi determinada através do domínio elástico estudado nos gráficos força vs. deslocamento, e foi de 5 N.

As Figuras 3.8 e 3.9 mostram os gráficos força vs. deslocamento e os gráficos da variação da resistência elétrica, respetivamente, dos provetes de FilaFlex® e Koltron G1® submetidos a 100 ciclos de tensão de carga-descarga consecutivos.



**Figura 3.8.** Gráficos de força vs. deslocamento para 100 ensaios cíclicos consecutivos dos provetes impressos.



**Figura 3.9.** Gráficos de força e resistência elétrica vs. tempo dos provetes impressos durante os ensaios cíclicos.

Nos dois gráficos apresentados nas Figuras 3.8 e 3.9 é possível observar que na descarga a força vai até valores negativos em ambos os materiais, sendo muito mais acentuado este comportamento para o compósito de matriz TPU do que para o de matriz PVDF. Este resultado é devido ao comportamento viscoelástico dos polímeros, que mesmo solicitados no regime elástico, tem sempre deformação permanente, o que se vai intensificando ao longo dos ciclos. Através da Figura 3.9, é possível constatar que os provetes de Koltron G1® demoram cerca de 670 s a completar 100 ciclos e os provetes de FilaFlex® demoram cerca de 9530 s. Este evento era expectável devido à elevada deformabilidade do material base do FilaFlex® e do tempo que demora a atingir a força máxima imposta de 5 N.

Os dois materiais apresentam um comportamento semelhante no que toca à variação da resistência elétrica durante a realização do ensaio cíclico. Neste sentido, é possível observar que a resistência elétrica de ambos os materiais tende a decrescer durante o ensaio cíclico. No entanto, é visível através dos gráficos resistência elétrica vs. ciclos que, tal como nos ensaios realizados anteriormente, o material Koltron G1<sup>®</sup> é menos estável e com maior resistência elétrica do que o material FilaFlex<sup>®</sup>.

No gráfico do ensaio cíclico realizado ao material FilaFlex<sup>®</sup> (Figura 3.9) foi observado que a resistência elétrica do material aumenta quando o provete é tracionado e diminui quando é relaxado. Logo, é possível afirmar que existe um padrão de resposta da resistência elétrica do material em função da deformação do material. Devido à sua capacidade de reconhecer movimentos em diferentes direções, curto tempo de resposta, alta sensibilidade e elevada estabilidade elétrica, este material pode ser usado para monitorizar atividades humanas, como movimentos do pulso e das restantes articulações do corpo humano.



---

## CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a possível as propriedades elétricas dos dois materiais compósitos em estudo. Para realizar esta análise foi necessário avaliar a condutividade elétrica dos materiais:

- Após o processamento por FA;
- Com a variação do ângulo de enchimento (+45°/-45° e 0°);
- Durante ensaios mecânicos.

As principais conclusões do trabalho desenvolvido podem ser resumidas nos seguintes pontos:

- No ensaio estático, os filamentos de FilaFlex<sup>®</sup> e Koltron G1<sup>®</sup> apresentam valores de condutividade elétrica de 33 e 30  $\mu\text{S}\cdot\text{mm}^{-1}$ , respetivamente, e os provetes impressos de FilaFlex<sup>®</sup> e Koltron G1<sup>®</sup> apresentam condutividade elétrica de 11 e 15  $\mu\text{S}\cdot\text{mm}^{-1}$ , respetivamente;

- Através dos ensaios de tração (ensaios dinâmicos) realizados tanto nas amostras de filamento como nos provetes impressos foi possível constatar que o compósito de base TPU apresenta melhor condutividade elétrica do que o compósito à base de PVDF. No entanto, os provetes de Koltron G1<sup>®</sup> apresentam o mesmo valor de condutividade elétrica do que o calculado para o filamento, enquanto o processamento por FFF diminuiu significativamente a condutividade dos provetes de FilaFlex<sup>®</sup>.

- Nos ensaios cíclicos foi possível observar que a resistência elétrica de ambos os materiais tende a decrescer durante o ensaio. No entanto, o material Koltron G1<sup>®</sup> continua a apresentar um perfil com grandes variações de resistência elétrica, tal como nos ensaios realizados anteriormente. Neste ensaio também foi possível constatar que existe um padrão de resposta da resistência elétrica do material FilaFlex<sup>®</sup> em função da deformação do material.

Após este estudo, que permitiu pela primeira vez caracterizar o comportamento elétrico destes dois materiais compósitos, em trabalhos futuros o conhecimento aqui gerado pode ser utilizado para a produção de componentes onde as propriedades elétricas possam ser úteis, nomeadamente: sensores intracranianos ou wearable eletrónica, apenas para referir alguns exemplos.



---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. C. Pinho and A. P. Piedade, “Sandwich multi-material 3d-printed polymers: Influence of aging on the impact and flexure resistances,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 22, 2021, doi: 10.3390/polym13224030.
- [2] L. Liu *et al.*, “Conductive Polymer Composites Based Flexible Strain Sensors by 3D Printing: A Mini-Review,” *Front. Mater.*, vol. 8, no. August, pp. 1–8, 2021, doi: 10.3389/fmats.2021.725420.
- [3] ISO/ASTM International, “ISO/ASTM 52900:2015 Additive Manufacturing—General Principles—Terminology,” *Iso/Astm 52900:2015*, vol. i, pp. 1–9, 2015, [Online]. Available: [http://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?ISOASTM52900+15](http://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?ISOASTM52900+15)
- [4] N. Guo and M. C. Leu, “Additive manufacturing: Technology, applications and research needs,” *Front. Mech. Eng.*, vol. 8, no. 3, pp. 215–243, 2013, doi: 10.1007/s11465-013-0248-8.
- [5] A. C. Pinho and A. P. Piedade, “Influence of build orientation, geometry and artificial saliva aging on the mechanical properties of 3d printed poly( $\epsilon$ -caprolactone),” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 12, 2021, doi: 10.3390/ma14123335.
- [6] H. Wu *et al.*, “Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 111, no. November 2019, 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100638.
- [7] X. Lv, F. Ye, L. Cheng, S. Fan, and Y. Liu, “Binder jetting of ceramics: Powders, binders, printing parameters, equipment, and post-treatment,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 10, pp. 12609–12624, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.012.
- [8] S. C. Renjith, K. Park, and G. E. Okudan Kremer, “A Design Framework for Additive Manufacturing: Integration of Additive Manufacturing Capabilities in the Early Design Process,” *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 21, no. 2, pp. 329–345, 2020, doi: 10.1007/s12541-019-00253-3.
- [9] M. Ziaee and N. B. Crane, “Binder jetting: A review of process, materials, and methods,” *Addit. Manuf.*, vol. 28, no. December 2018, pp. 781–801, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.05.031.
- [10] A. Mostafaei, E. L. Stevens, J. J. Ference, D. E. Schmidt, and M. Chmielus, “Binder jetting of a complex-shaped metal partial denture framework,” *Addit. Manuf.*, vol. 21, no. February, pp. 63–68, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.02.014.
- [11] M. Izadi, A. Farzaneh, M. Mohammed, I. Gibson, and B. Rolfe, “A review of laser engineered net shaping (LENS) build and process parameters of metallic parts,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 26, no. 6, pp. 1059–1078, 2020, doi: 10.1108/RPJ-04-2018-0088.
- [12] I. L. De Camargo, J. F. P. Lovo, R. Erbereli, R. T. Coelho, I. B. Da Silva, and C. A. Fortulan, “An overview of laser engineered net shaping of ceramics,” *Rev. Mater.*, vol. 25, no. 1, 2020, doi: 10.1590/s1517-707620200001.0916.
- [13] J. Huang, Q. Qin, and J. Wang, “A review of stereolithography: Processes and systems,” *Processes*, vol. 8, no. 9, 2020, doi: 10.3390/PR8091138.
- [14] G. D. Gautam, S. Rani, S. Raghuvanshi, S. Singh, S. Choudhary, and J. Pandit, “A short review on 3-d printing of FRP composites using stereolithography,” *J. Eng.*

- Res.*, vol. 9, pp. 26–34, 2021, doi: 10.36909/jer.EMSME.13895.
- [15] N. A. Chartrain, C. B. Williams, and A. R. Whittington, “A review on fabricating tissue scaffolds using vat photopolymerization,” *Acta Biomater.*, vol. 74, pp. 90–111, 2018, doi: 10.1016/j.actbio.2018.05.010.
- [16] S. Park, A. M. Smallwood, and C. Y. Ryu, “Mechanical and thermal properties of 3d-printed thermosets by stereolithography,” *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 2, pp. 227–232, 2019, doi: 10.2494/photopolymer.32.227.
- [17] E. Salcedo, D. Baek, A. Berndt, and J. E. Ryu, “Simulation and validation of three dimension functionally graded materials by material jetting,” *Addit. Manuf.*, vol. 22, no. May, pp. 351–359, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.05.027.
- [18] L. B. Bezek, C. A. Chatham, D. A. Dillard, and C. B. Williams, “Mechanical properties of tissue-mimicking composites formed by material jetting additive manufacturing,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 125, no. August 2021, p. 104938, 2022, doi: 10.1016/j.jmbbm.2021.104938.
- [19] S. Tyagi, A. Yadav, and S. Deshmukh, “Review on mechanical characterization of 3D printed parts created using material jetting process,” *Mater. Today Proc.*, vol. 51, pp. 1012–1016, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.07.073.
- [20] Z. Zeng, X. Deng, J. Cui, H. Jiang, S. Yan, and B. Peng, “Improvement on selective laser sintering and post-processing of polystyrene,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 6, 2019, doi: 10.3390/polym11060956.
- [21] M. Schmidt, D. Pohle, and T. Rechtenwald, “Selective laser sintering of PEEK,” *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 56, no. 1, pp. 205–208, 2007, doi: 10.1016/j.cirp.2007.05.097.
- [22] Y. Y. Chiu, Y. S. Liao, and C. C. Hou, “Automatic fabrication for bridged laminated object manufacturing (LOM) process,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 140, no. 1-3 SPEC., pp. 179–184, 2003, doi: 10.1016/S0924-0136(03)00710-6.
- [23] A. Patel and M. Taufik, “Nanocomposite materials for fused filament fabrication,” *Mater. Today Proc.*, vol. 47, pp. 5142–5150, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.05.438.
- [24] A. E. Costa, A. Ferreira da Silva, and O. Sousa Carneiro, “A study on extruded filament bonding in fused filament fabrication,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 25, no. 3, pp. 555–565, 2019, doi: 10.1108/RPJ-03-2018-0062.
- [25] K. Antreas and D. Piromalis, “Employing a Low-Cost Desktop 3D Printer: Challenges, and How to Overcome Them by Tuning Key Process Parameters,” *Int. J. Mech. Appl.*, vol. 10, no. 1, pp. 11–19, 2021, doi: 10.5923/j.mechanics.20211001.02.
- [26] H. Watschke, K. Hilbig, and T. Vietor, “Design and characterization of electrically conductive structures additively manufactured by material extrusion,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 1–25, 2019, doi: 10.3390/app9040779.
- [27] S. Dul, L. Fambri, and A. Pegoretti, “Filaments production and fused deposition modelling of ABS/carbon nanotubes composites,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 1, 2018, doi: 10.3390/nano8010049.
- [28] D. J. Horst, P. P. de Andrade Junior, C. A. Duvoisin, and R. de A. Vieira, “Fabrication of conductive filaments for 3d-printing: Polymer nanocomposites,” *Biointerface Res. Appl. Chem.*, vol. 10, no. 6, pp. 6577–6586, 2020, doi: 10.33263/BRIAC106.65776586.
- [29] Y. Zheng, X. Huang, J. Chen, K. Wu, J. Wang, and X. Zhang, “A review of



- conductive carbon materials for 3d printing: Materials, technologies, properties, and applications,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 14, 2021, doi: 10.3390/ma14143911.
- [30] F. Ishimar, S. Nakamura, C. Sugitawa, and O. Imagawa, “3D-Printed Conductive Carbon-Infused Thermoplastic Polyurethane,” pp. 4–7, 1997, [Online]. Available: <https://polyurethane.americanchemistry.com/polyurethanes/Introduction-to-Polyurethanes/Applications/Thermoplastic-Polyurethane/>
- [31] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” *Photosynth. Res.*, vol. 101, no. 2–3, pp. 157–170, 2009, doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.
- [32] S. Singh and S. B. Bothara, “Physico-chemical and structural characterization of mucilage isolated from seeds of *Diospyros melonoxylon* Roxb.,” *Brazilian J. Pharm. Sci.*, vol. 50, no. 4, pp. 713–726, 2014, doi: 10.1590/S1984-82502014000400006.
- [33] N. Karak, “Vegetable oil-based polymer composites,” *Veg. Oil-Based Polym.*, pp. 247–270, Jan. 2012, doi: 10.1533/9780857097149.247.
- [34] J. Drzeżdżon, D. Jacewicz, A. Sielicka, and L. Chmurzyński, “Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 110, pp. 51–56, 2019, doi: 10.1016/j.trac.2018.10.037.
- [35] S. M. Cruz and J. C. Viana, “Melt blending and characterization of carbon nanoparticles-filled thermoplastic polyurethane elastomers,” *J. Elastomers Plast.*, vol. 47, no. 7, pp. 647–665, 2015, doi: 10.1177/0095244314534097.
- [36] C. Merlini, G. M. O. Barra, T. Medeiros Araujo, and A. Pegoretti, “Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 30, pp. 15749–15758, 2014, doi: 10.1039/c4ra01058b.
- [37] ISO, “Determination of tensile properties - ISO 527-1,” *Iso*, vol. 2012, 2012, [Online]. Available: [www.iso.org](http://www.iso.org)
- [38] ISO 527-2:2012, “International Standard 527-2: Plastics — Determination of tensile properties: Test conditions for moulding and extrusion plastics,” *Int. Stand.*, vol. 2, p. 13, 2012.
- [39] A. Haryńska, I. Gubanska, J. Kucinska-Lipka, and H. Janik, “Fabrication and characterization of flexible medical-grade TPU filament for Fused Deposition Modeling 3DP technology,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 12, 2018, doi: 10.3390/polym10121304.
- [40] L. Jiang *et al.*, “Electrospun nanofibrous thermoplastic polyurethane/poly(glycerol sebacate) hybrid scaffolds for vocal fold tissue engineering applications,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 94, no. August 2018, pp. 740–749, 2019, doi: 10.1016/j.msec.2018.10.027.
- [41] X. Jin, N. Guo, Z. You, and Y. Tan, “Design and performance of polyurethane elastomers composed with different soft segments,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 21, pp. 1–26, 2020, doi: 10.3390/ma13214991.
- [42] M. Goldstein, *Infrared characteristic group frequencies*, vol. 5, no. 2. 1981. doi: 10.1016/0160-9327(81)90159-9.
- [43] F. J. Martínez *et al.*, “Analysis of wear mechanism in TPU-steel contact pair by means of long stroke tribometer tests,” no. May, 2014.
- [44] Y. Liu, Y. Wei, J. Su, L. Zhang, X. Cui, and L. Jin, “Surface-modified PVA/PVDF hollow fiber composite membrane for air dehumidification,” *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 13, pp. 5415–5430, 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04373-4.
- [45] R. Ramadan and A. M. Ismail, “Tunning the Physical Properties of

- PVDF/PVC/Zinc Ferrite Nanocomposites Films for More Efficient Adsorption of Cd (II),” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 32, no. 3, pp. 984–998, 2022, doi: 10.1007/s10904-021-02176-x.
- [46] Y. Peng and P. Wu, “A two dimensional infrared correlation spectroscopic study on the structure changes of PVDF during the melting process,” *Polymer (Guildf)*, vol. 45, no. 15, pp. 5295–5299, 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2004.05.034.
- [47] E. Gontarek-Castro, M. K. Rybarczyk, R. Castro-Muñoz, M. Morales-Jiménez, B. Barragán-Huerta, and M. Lieder, “Characterization of PVDF/graphene nanocomposite membranes for water desalination with enhanced antifungal activity,” *Water (Switzerland)*, vol. 13, no. 9, 2021, doi: 10.3390/w13091279.
- [48] K. A. R. Medeiros, E. Q. Rangel, A. R. Sant’Anna, D. R. Louzada, C. R. H. Barbosa, and J. R. M. D’Almeida, “Evaluation of the electromechanical behavior of polyvinylidene fluoride used as a component of risers in the offshore oil industry,” *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 73, no. 2, 2018, doi: 10.2516/ogst/2018058.
- [49] M. Villani *et al.*, “Polyurethane - Based Composites : Effects of Antibacterial Fillers on the Physical - Mechanical Behavior of Thermoplastic Polyurethanes,” pp. 1–22, 2020, doi: 10.3390/polym12020362.
- [50] X. Wang, H. Chen, C. Chen, and H. Li, “Chemical degradation of thermoplastic polyurethane for recycling polyether polyol,” *Fibers Polym.*, vol. 12, no. 7, pp. 857–863, 2011, doi: 10.1007/s12221-011-0857-y.
- [51] J. Xing, Q. Q. Ni, B. Deng, and Q. Liu, “Morphology and properties of polyphenylene sulfide (PPS)/polyvinylidene fluoride (PVDF) polymer alloys by melt blending,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 134, pp. 184–190, 2016, doi: 10.1016/j.compscitech.2016.08.020.
- [52] R. Rath *et al.*, “Sulfonated PVDF nanocomposite membranes tailored with graphene oxide nanoparticles: Improved proton conductivity and membrane selectivity thereof,” *J. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 5, pp. 3565–3585, 2022, doi: 10.1007/s10853-021-06803-3.
- [53] J. Wang, M. Yi, Z. Shen, L. Liu, X. Zhang, and S. Ma, “Enhanced thermal and mechanical properties of poly ( vinylidene fluoride ) nanocomposites reinforced by liquid-exfoliated graphene,” *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 0, no. 0, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1080/10601325.2019.1607375.
- [54] H. Zhang, Y. Zhu, and L. Li, “Fabrication of PVDF/graphene composites with enhanced  $\beta$  phase: Via conventional melt processing assisted by solid state shear milling technology,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 6, pp. 3391–3401, 2020, doi: 10.1039/c9ra09459h.
- [55] M. Yahiaoui, J. Denape, J. Y. Paris, A. G. Ural, N. Alcalá, and F. J. Martínez, “Wear dynamics of a TPU/steel contact under reciprocal sliding,” *Wear*, vol. 315, no. 1–2, pp. 103–114, 2014, doi: 10.1016/j.wear.2014.04.005.
- [56] H. Dong *et al.*, “Preparation and characterization of polyurethane (PU)/polyvinylidene fluoride (PVDF) blending membrane,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 8, pp. 3405–3413, 2016, doi: 10.1080/19443994.2014.988659.
- [57] J. C. Riddick, M. A. Haile, R. Von Wahlde, D. P. Cole, O. Bamiduro, and T. E. Johnson, “Fractographic analysis of tensile failure of acrylonitrile-butadiene-styrene fabricated by fused deposition modeling,” *Addit. Manuf.*, vol. 11, pp. 49–59, 2016, doi: 10.1016/j.addma.2016.03.007.