

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Ezequiel Lorenzetti

**EVIDÊNCIAS DA ELETRIZAÇÃO DE POLÍMEROS DIELÉTRICOS  
DURANTE A IMPRESSÃO 3D**

Santa Maria, RS

2024

Ezequiel Lorenzetti

**EVIDÊNCIAS DA ELETRIZAÇÃO DE POLÍMEROS DIELÉTRICOS DURANTE A  
IMPRESSÃO 3D**

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Físico-Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Augusto de Lima Burgo

Santa Maria

2024

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Lorenzetti, Ezequiel  
Evidências da eletrização de polímeros dielétricos  
durante a impressão 3D / Ezequiel Lorenzetti.- 2024.  
93 p.; 30 cm

Orientador: Thiago Augusto De Lima Burgo  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2024

1. Eletrização 2. Polímeros 3. Impressão 3D I. De Lima  
Burgo, Thiago Augusto II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, EZEQUIEL LORENZETT, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**Ezequiel Lorenzetti**

**EVIDÊNCIAS DA ELETRIZAÇÃO DE POLÍMEROS DIELÉTRICOS DURANTE A  
IMPRESSÃO 3D**

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Físico-Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**.

Aprovado em 23 de janeiro de 2024

---

**Thiago Augusto de Lima Burgo, Dr. (UNESP/IBILCE)**  
**(Presidente/Orientador)**

---

**Diogo Paschoalini Volanti, Dr. (UNESP)**

---

**Carlos Alejandro Figueroa, Dr. (UCS)**

Santa Maria, RS

2024

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer:

ao **Prof. Dr. Thiago Burgo**, exemplo de professor e pesquisador, por ter me aceito como aluno desde a iniciação científica, ter me orientado e acreditado neste trabalho desde o início;

aos meus grandes amigos do Laboratório Coulomb e excelentes profissionais **Yan e Kelly**, gostaria de agradecer pela amizade e pelas discussões valiosas que formaram este trabalho;

ao secretário **Ademir** pelas muitas ajudas com trâmites burocráticos ao longo de todo o mestrado;

aos professores **Mateus e Paulo**, bancas do exame de qualificação e aos professores **Diogo e Carlos**, que foram bancas na defesa de mestrado, agradeço pelas valiosas contribuições que enriqueceram esse trabalho;

a **Maria Eduarda**, por ser meu porto seguro, dar apoio incondicional durante este trabalho e por sempre estar do meu lado em todos os momentos;

aos meus colegas de apartamento e amigos, **Lucas e Arthur**, agradeço pelos momentos de descontração, conversas e parceria;

ao meu amigo **Gustavo** desde a Casa do Estudante, agradeço pelos conselhos e incentivos;

aos meus grandes amigos de Serafina Corrêa, **Adriano e Elias** que foram quem sempre acreditaram em mim desde o começo de tudo;

e aos meus pais **Jandira e Genuino**, minhas irmãs **Elizandra e Elisete** e ao meu sobrinho **Ryan** pelo suporte e amparo, e que mesmo distantes nunca mediram esforços para que eu pudesse estudar com tranquilidade.

## RESUMO

### EVIDÊNCIAS DA ELETRIZAÇÃO DE POLÍMEROS DIELÉTRICOS DURANTE A IMPRESSÃO 3D

AUTOR: Ezequiel Lorenzetti

ORIENTADOR: Thiago Augusto de Lima Burgo

Durante o processo de impressão 3D por deposição fundida (FDM), diversos efeitos são observados nos polímeros depositados. Esses efeitos incluem mudança de fase, extrusão, gradiente de tensão, fricção, contato entre materiais diferentes (polímero/substrato) e/ou idênticos (polímero/polímero) e, interfaces sólido-líquido sob gradientes de temperatura. Como resultado a esses efeitos, observa-se um acúmulo de cargas nos objetos impressos variando de acordo com a estrutura química do polímero e do substrato e os parâmetros de impressão. Nesta dissertação, foi desenvolvido um extenso estudo utilizando um eletrodo de Kelvin, evidenciando o acúmulo espontâneo de cargas em cinco polímeros (ABS, PETG, PLA, TPU e Nylon) durante e após a impressão. Esses cinco polímeros foram impressos em três substratos diferentes (vidro, aço e PTFE). Em seguida, o substrato de vidro foi selecionado como padrão, e observou-se como os parâmetros de impressão como direção de impressão, velocidade de impressão, temperatura do substrato, temperatura de extrusão e o número de camadas afetam de formas distintas a magnitude e a distribuição das cargas geradas. Em seguida, medidas de dissipação em repouso foram feitas para investigar o tempo de meia vida das cargas. Além disso, foram desenvolvidos protocolos simples empregando multímetros comuns para monitoramento de carga. Também, foram aplicados métodos para controle e mitigação de cargas utilizando descarga corona e triboeletrizando os substratos com uma placa polietileno (PE). Finalmente, um eletreto foi produzido diretamente na impressora 3D, sugerindo um potencial desenvolvimento na tecnologia de eletretos. Assim, a partir dos resultados obtidos nesta dissertação, esperam-se inúmeros avanços na área de materiais eletrostáticos e impressão 3D como a produção de peças com carga elétrica controlada e o uso de moldes pré-eletrizados para aplicação em dispositivos de coleta de energia e sensores.

**Palavras-chave:** Eletrização. Polímeros. Impressão 3D FDM. Acúmulo de cargas.

## ABSTRACT

### EVIDENCE OF DIELECTRIC POLYMER ELECTRIFICATION DURING 3D PRINTING

AUTHOR: Ezequiel Lorenzetti

ADVISOR: Thiago Augusto de Lima Burgo

During the fused deposition (FDM) 3D printing process, several effects are observed on the deposited polymers. These effects include phase change, extrusion, voltage gradient, friction, contact between different (polymer/substrate) and/or identical (polymer/polymer) materials and solid-liquid interfaces under temperature gradients. As a result, an accumulation of charges is observed in the printed objects, varying according to the chemical structure of the polymer and substrate and the printing parameters. In this dissertation, an extensive study was developed using a Kelvin electrode, demonstrating the spontaneous accumulation of charges in five polymers (ABS, PETG, PLA, TPU and Nylon) during and after printing. These five polymers were printed on three different substrates (glass, steel and PTFE). Then, the glass substrate was selected as a standard, and it was observed how printing parameters such as printing direction, printing speed, substrate temperature, extrusion temperature and the number of layers affect in different ways the magnitude and the distribution of generated loads. Then, dissipation measurements at rest were made to investigate the half-life of the charges. Furthermore, simple protocols were developed using common multimeters for charge monitoring. Also, methods were applied to control and mitigate charges using corona discharge and triboelectrifying the substrates with a polyethylene (PE) plate. Finally, an electret was manufactured directly on the 3D printer, indicating a potential advancement in electret technology. Thus, based on the results obtained in this dissertation, numerous advances are expected in the area of electrostatic materials and 3D printing, such as the production of parts with controlled electrical charge and the use of pre-electrified molds for application in energy collection devices and sensors.

**Keywords:** Electrification.Polymers.3D printing FDM.Charge build-up

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Linha do tempo dos principais avanços da eletrostática.....	18
Figura 2 - Série triboelétrica .....	19
Figura 3 - Quantificação de uma série triboelétrica.....	20
Figura 4 - Primeiro tribogerador com uma das faces de PETG e outra de Kapton ...	22
Figura 5 - Eletrização de materiais. (a) Eletrização de metais. (b) Eletrização de isolantes.....	23
Figura 6 - Três mecanismos de eletrização por contato para dielétricos: transferência por elétrons, de íons ou de fragmentos de massa. ....	25
Figura 7 - Mecanismo de flexoeletricidade em um cristal iônico. (a) Estado de equilíbrio. (b) Deformação uniforme. (c) Deformação não uniforme. ....	29
Figura 8 - Efeito Maxwell-Wagner .....	30
Figura 9 - Gráfico do número de publicações até o dia 02 de janeiro de 2024 sobre impressão 3D nos últimos 10 anos. ....	34
Figura 10 - Mecanismo de formação da ligação de camadas entre polímeros. ....	38
Figura 11 - Funcionamento de um eletrodo capacitivo de placas paralelas.....	43
Figura 12 - Circuito matriz do eletrodo de Kelvin baseado no método de Zisman ...	44
Figura 13 - Modelo de impressora 3D Sethi S3X. ....	46
Figura 14 - (a) Captura de tela do fatiador Simplify 3D. (b) Captura de tela do Repetier Host. ....	47
Figura 15 - (a) Setup experimental para mapeamentos eletrostáticos. (b) Captura de tela do software utilizado para os mapeamentos. ....	50
Figura 16 - Configuração experimental das medidas feitas durante a impressão com o eletrodo acoplado.....	52
Figura 17 - Configuração experimental para medidas de carregamento do substrato metálico durante a impressão. ....	53
Figura 18 - Pistola Antiestática Zerostat®, Sigma Aldrich.....	53
Figura 20 – Ilustração dos mecanismos de eletrização observados durante a impressão 3D. ....	55
Figura 21 - Mapeamentos eletrostáticos dos cinco polímeros (ABS, PETG, PLA, TPU e Nylon) em três substratos distintos: vidro, aço e ptfе.....	56
Figura 22 - Potencial médio obtido através dos mapeamentos e série triboelétrica representando as tendências de eletrificação de cinco polímeros em três substratos diferentes.....	58
Figura 23. Gráficos de dissipação em repouso da região mais eletrizada das amostras para cada substrato.....	59
Figura 24 - (a) Mapeamentos eletrostáticos das direções de impressão. (b) Peças reais impressas. (c) Potencial médio obtido a partir dos mapeamentos. ....	62
Figura 25 - Mapeamentos eletrostáticos e potencial médio das amostras impressas em diferentes velocidades.....	64
Figura 26 - Mapeamentos eletrostáticos das peças impressas com diferentes temperaturas de extrusão e o gráfico de potencial médio.....	65
Figura 27 - Mapeamentos eletrostáticos de peças impressas com diferentes temperaturas do substrato de vidro e o gráfico de potencial médio .....	66
Figura 28 - Mapeamentos eletrostáticos de peças impressas com 1, 2, 3 e 4 camadas.....	68
Figura 29 - Gráficos de dissipação comparando 1 e 4 camadas.....	69



Figura 30 - Comparação dos mapeamentos com peças de 1 a 4 camadas de ABS impressos com e sem aquecimento do substrato. ....	70
Figura 31 - Perfis de linhas traçados na diagonal para comparar a) as quatro camadas impressos sem aquecimento do substrato e b) as quatro camadas impressas com aquecimento. ....	71
Figura 32 - Comparação dos mapeamentos com peças de 1 a 4 camadas de PLA e PETG impressos com e sem temperatura do substrato. ....	71
Figura 33 - Experimentos de aumento e decaimento de carga apresentando 2 camadas de pla impressas sobre 2 camadas previamente impressas. Todos os mapas eletrostáticos são dimensionados em 40 mm x 40 mm e cada camada tem 0,2 mm de espessura. ....	72
Figura 34 - Gráfico do potencial durante a impressão de linhas sobrepostas normalizados (excluindo -20 V do motor da impressora ligado). ....	73
Figura 35 – (a) Visualização de 60 linhas de pla impressas sobrepostas. (b) zoom que mostra a diferença quando o eletrodo mede a superfície de vidro e a superfície de PLA. ....	74
Figura 36 - (a) Carregamento do substrato metálico pela impressão de uma peça de tpu e monitoramento da dissipação do potencial (b) valores médios e desvio padrão da tensão máxima durante o carregamento de metal para TPU, ABS, PETG e PLA. ....	75
Figura 37 - A influência dos parâmetros de impressão na impressão de TPU ao carregar o substrato metálico. Média e desvio padrão da tensão máxima em (a) tamanhos de amostra variados, (b) diversas velocidades de impressão, (c) diferentes temperaturas de extrusão, (d) diferentes temperaturas do metal. ....	75
Figura 38 - Carregamento do capacitor durante a impressão de amostras de Nylon. ....	77
Figura 39 - Circuitos eletrônicos impressos pela tecnologia de impressão 3D FDM. No primeiro caso o filamento utilizado é o ULTEM 9085 (feito de polieterimida). No segundo caso, uma imagem óptica mostrando componentes microeletrônicos fabricados usando o processo de impressão 3D. E no terceiro caso, o procedimento de fabricação de sensor capacitivo totalmente encapsulado com impressão 3D utilizando como filamento o policarbonato. ....	77
Figura 40 - Controle de cargas feita por descargas corona utilizando a pistola Zerostat®, Sigma Aldrich. ....	78
Figura 41 - Controle de cargas feito pela eletrização do substrato de (a) vidro e (b) PTFE pré impressão de amostras de TPU. ....	79
Figura 43. A) Setup para fabricação do eletreto b ) Mapeamentos da superfície do eletreto. ....	81
Figura 42 - Influência do processo ex situ na eletrização de amostras de ABS. ....	82
Figura 44 - Mapeamentos eletrostáticos de peças de PLA impressas em uma impressora Prusa I3 MK3S. ....	83

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Formação de PTFE <sup>-</sup> e PE <sup>+</sup> após reação radicalar.....	26
Esquema 2. Cisão da cadeia polimérica de poliestireno gerando espécies radicalares. .....	28
Esquema 3. Estrutura molecular do ABS contendo seus três monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno.....	39
Esquema 4. Estrutura molecular do PETG.....	39
Esquema 5. Estrutura molecular do PLA .....	40
Esquema 6. Rota sintética do TPU com adição de segmentos macios e duros.....	41
Esquema 7. Estrutura molecular do Nylon 6. ....	42

## LISTA DE ABREVIATURAS

3D	Tridimensional, do inglês <i>Three Dimensional</i>
ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
AFM	Microscopia de Força Atômica, do inglês <i>Atomic Force Microscopy</i>
EC	Eletrização por contato
ESD	Descarga Eletrostática, do inglês <i>Electrostatic Discharge</i>
ESVM	Voltímetros Eletrostáticos, do inglês <i>ElectroStatic VoltMeter</i>
FDM	Modelagem por deposição fundida, do inglês <i>Fused Deposition Modelling</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KPFM	Microscopia de Força por sonda Kelvin, do inglês <i>Kelvin Probe Force Microscopy</i>
MA	Manufatura Aditiva
PE	Polietileno
PEI	Polieterimida
PET	Polietileno Tereftalato
PETG	Polietileno tereftalato glicol
PMMA	Polimetilmetacrilato
PLA	Ácido poliláctico, do inglês <i>Polylactic Acid</i>
PTFE	Politetrafluoretileno
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura, do inglês <i>Scanning Electronic Microscopy</i>
SLA	Estereolitografia, do inglês <i>Stereolithography</i>
SLS	Sinterização Seletiva a Laser, do inglês <i>Selective Laser Sintering</i>
TENG	Nanogerador triboelétrico, do inglês <i>TriboElectric NanoGenerator</i>
TPU	Poliuretano termoplástico, do inglês <i>Thermoplastic PolyUrethane</i>

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1 GERAIS .....	16
2.2 ESPECÍFICOS .....	16
3.1 HISTÓRIA DA ELETROSTÁTICA: DE TALES DE MILETO ATÉ OS DIAS ATUAIS .....	17
3.2 ELETRIZAÇÃO DE POLÍMEROS DIELÉTRICOS .....	22
<b>3.2.1 Eletrização por contato</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2.2 Reações Mecanoquímicas</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2.3 Flexoeletricidade</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2.4 Efeito Maxwell-Wagner</b> .....	<b>30</b>
<b>3.2.5 Efeito Costa-Ribeiro</b> .....	<b>32</b>
3.3 MANUFATURA ADITIVA – IMPRESSÃO 3D .....	33
<b>3.3.1 Polímeros Termoplásticos</b> .....	<b>35</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>46</b>
4.1 IMPRESSORA, FILAMENTOS E SUBSTRATOS .....	46
4.2 PARÂMETROS DE IMPRESSÃO .....	48
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	49
<b>4.3.1 Medidas elétricas pós impressão</b> .....	<b>50</b>
<b>4.3.2 Medidas elétricas durante a impressão</b> .....	<b>51</b>
<b>4.3.3 Controle e mitigação das cargas</b> .....	<b>53</b>

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>55</b>
5.1 ELETRIZAÇÃO POLÍMERO-SUBSTRATO .....	56
5.2 A INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE IMPRESSÃO .....	60
<b>5.2.1 Direção de impressão</b> .....	<b>61</b>
<b>5.2.2 Velocidade de impressão</b> .....	<b>63</b>
<b>5.2.3 Temperatura de extrusão</b> .....	<b>64</b>
<b>5.2.4 Temperatura do substrato</b> .....	<b>66</b>
5.3 ELETRIZAÇÃO POLÍMERO-POLÍMERO .....	67
5.5 ELETRIZAÇÃO DURANTE A IMPRESSÃO .....	73
<b>5.5.1 Carregamento do substrato metálico</b> .....	<b>74</b>
5.6 É POSSÍVEL CONTROLAR E MITIGAR ESSAS CARGAS? .....	77
<b>5.6.1 Controle de cargas por descargas corona</b> .....	<b>78</b>
<b>5.6.2 Controle de cargas por atrito com uma placa de polietileno (PE)</b> .....	<b>79</b>
5.7 ELETRETO NA IMPRESSORA 3D.....	80
5.8 A INFLUÊNCIA DO PROCESSO EX SITU .....	81
5.9 ELETRIZAÇÃO DE POLÍMEROS EM OUTRA IMPRESSORA .....	83
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	<b>84</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>85</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, responsável por estabelecer conceitos químicos, menciona em seu *Gold Book* o Princípio da Eletroneutralidade, que afirma que todas as substâncias puras possuem uma carga líquida igual a zero (“Electroneutrality Principle”, 2008). Entretanto, isso quase nunca acontece na natureza, uma vez que uma das condições seria a de que essa substância pura não tenha nenhuma interface com outro material, o que em condições reais não acontece (GALEMBECK; A. L. BURGO, 2017). Além disso, vários pesquisadores têm investigado e fornecido evidências de que as cargas eletrostáticas estão presentes em todos sistemas reais, até mesmo em substâncias puras ou que possuem uma carga líquida próxima a zero (BAYTEKIN *et al.*, 2011; BURGO, THIAGO A.L. *et al.*, 2012; MOREIRA *et al.*, 2020). Assim, independentemente de os sistemas serem naturais ou antrópicos, as cargas eletrostáticas são onipresentes e a ideia amplamente aceita de eletroneutralidade dificilmente é verificada (MCCARTY; WHITESIDES, 2008).

As cargas eletrostáticas possuem uma natureza intrinsecamente discreta, invisível e imprevisível, o que resulta em desafios significativos na previsão, detecção e identificação dessas cargas, especialmente se tratando de polímeros dielétricos (LACKS, 2012). Essa dificuldade de prever e controlar as cargas eletrostáticas dá origem a uma série de situações indesejáveis em larga escala, tais como danos em equipamentos eletrônicos (JIM, 1998; MINI-CIRCUITS, 2003), adesão indesejada durante o processamento de materiais, problemas relacionados ao transporte de pó (GLOR, 1985), bem como acidentes industriais graves, incluindo grandes explosões (GIBSON, 1997).

Por outro lado, a eletrostática desempenha um papel significativo em fenômenos cotidianos, influenciando atividades comuns da vida diária, processos industriais e procedimentos laboratoriais rotineiros. De fato, diversas tecnologias importantes são inteiramente baseadas em fenômenos eletrostáticos. Um exemplo disso é a fotocópia, na qual partículas de toner são intencionalmente carregadas eletricamente para direcionar sua deposição em padrões bem definidos (LACKS;

MOHAN SANKARAN, 2011). Além disso, a técnica da eletrofiação, amplamente utilizada em diferentes campos, como na produção de nanofibras, utiliza campos eletrostáticos para extrair e direcionar polímeros fundidos ou soluções poliméricas, resultando na formação de fibras ultrafinas (XUE *et al.*, 2019).

A eletrização por contato é considerada a principal fonte de cargas eletrostáticas. Esse fenômeno ocorre quando dois materiais entram em contato e, posteriormente, são separados (BAYTEKIN *et al.*, 2011; BURGO, THIAGO A.L. *et al.*, 2012). Como resultado, um dos materiais adquire uma carga predominantemente positiva, enquanto o outro adquire uma carga predominantemente negativa. Além da eletrização por contato, reações mecanoquímicas podem gerar cargas eletrostáticas em materiais (GALEMBECK *et al.*, 2014; KRUSENBAUM *et al.*, 2022; WILLIS-FOX *et al.*, 2018). Isso pode ocorrer por meio da eletrização por contato ou em processos de extrusão de polímeros por meio da cisão das cadeias e posterior formação de radicais reativos, resultando na geração de cargas elétricas nos materiais envolvidos.

Outra fonte importante de cargas eletrostáticas é a flexoeletricidade, ocasionada por gradientes de deformação. Quando um material é submetido a um gradiente de deformação, ocorre uma polarização elétrica que é permitido por simetria (HUANG *et al.*, 2018). Ademais efeitos como Maxwell-Wagner-Sillars evidenciam acúmulo de cargas em interfaces de qualquer natureza, sejam elas sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás (IWAMOTO, 2016). Já o efeito Costa-Ribeiro diz que a solidificação após a fusão de um dielétrico é capaz de formar um eletreto sem que haja a presença de um campo elétrico externo (GROSS, 1954).

Com várias fontes de carga eletrostática, é esperado que durante processos de moldagem e extrusão de polímeros ocorra um acúmulo de cargas em virtude aos efeitos de eletrização. A manufatura de objetos por meio do processo de Modelagem por Deposição Fundida (FDM) em impressoras 3D envolve uma combinação de vários elementos descritos acima, incluindo extrusão, fricção, mudança de fase, gradientes de tensão, contato entre diferentes materiais (polímero/substrato), contato entre materiais idênticos (polímero/polímero) e interfaces sólido-líquido sob gradientes de temperatura.

Em razão disso, nessa dissertação foi feito um extenso estudo de caracterização desse fenômeno até então não reportado na literatura científica

evidenciando o acúmulo de cargas eletrostáticas em objetos produzidos por impressão 3D FDM. Fato é que hoje a impressão 3D está presente de forma muito significativa em vários campos da ciência e da indústria. Assim, esse estudo abre portas para o avanço em diversas áreas da física, química e materiais que vão desde a fabricação de eletretos *in situ*, passando pela produção de peças com carga elétrica controlada até a utilização de moldes previamente eletrizados em dispositivos "energy harvesting" ou eletrônicos vestíveis. Além disso, no caso de peças fabricadas para moldes ou substratos de circuitos eletrônicos, é crucial seguir procedimentos rigorosos de neutralização das cargas, a fim de evitar curtos-circuitos, mau funcionamento ou danos aos aparelhos eletrônicos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 GERAIS**

Essa dissertação tem por objetivo geral evidenciar o acúmulo de cargas eletrostáticas durante o processo de impressão 3D por deposição fundida de cinco polímeros: ABS, PETG, PLA, TPU e Nylon. Para isso, os seguintes objetivos específicos são propostos:

### **2.2 ESPECÍFICOS**

- I. Demonstrar o efeito da eletrização polímero-substrato através da impressão de ABS, PETG, PLA, TPU e Nylon quando depositados em vidro, aço e PTFE.
- II. Investigar a influência dos parâmetros de impressão: direção de impressão, velocidade de impressão, temperatura de extrusão e temperatura do substrato na magnitude e na distribuição das cargas.
- III. Elucidar o efeito da eletrização entre materiais idênticos quando a amostra é impressa com mais de uma camada.
- IV. Avaliar o acúmulo de cargas durante a impressão de modo a entender como a deposição dos polímeros gera cargas eletrostáticas imediatamente.



### 3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

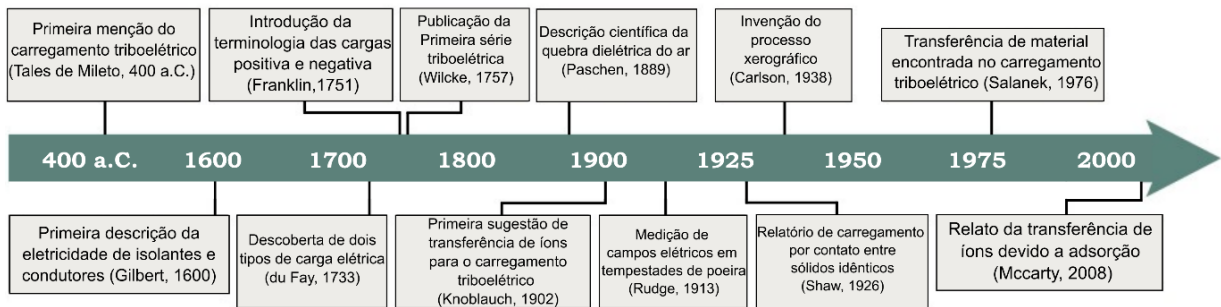
O referencial bibliográfico desta dissertação está organizado em quatro seções distintas. Na primeira seção, é apresentado um panorama geral da eletrostática, abordando conceitos fundamentais e princípios que servirão como base para o entendimento do trabalho. A segunda seção concentra-se nas diferentes abordagens e mecanismos de eletrização em polímeros. São discutidos os processos de eletrização por contato, reações mecanoquímicas, flexoeletricidade, efeito Maxwell-Wagner-Sillars e o efeito Costa-Ribeiro. Cada abordagem é descrita explorando o mecanismo de acúmulo de cargas eletrostáticas em polímeros. Na terceira seção, é realizada uma contextualização específica sobre impressoras 3D, o modo de modelagem por deposição fundida (FDM) e aspectos químicos dos polímeros termoplásticos utilizados. Também são destacados os efeitos de eletrização que os polímeros podem sofrer durante o processo de impressão 3D, considerando os diversos mecanismos abordados anteriormente. Por fim, a quarta seção aborda o método de Kelvin, principal técnica experimental utilizada nesse trabalho para caracterizar a eletrização dos polímeros sem entrar em contato com a amostra.

#### 3.1 HISTÓRIA DA ELETROSTÁTICA: DE TALES DE MILETO ATÉ OS DIAS ATUAIS

A história da eletrostática é também datada como o início do pensamento científico. Estima-se que há cerca de 2400 anos atrás, o grego Tales de Mileto fez observações de carregamento elétrico por fricção usando âmbar, o qual atraía pedaços de palha após ser friccionado. Posteriormente provou-se que a atração ocorria devido ao que foi chamado de efeito âmbar, e que atualmente é conhecido como triboeletricidade. (IVERSEN; LACKS, 2012). A Figura 1 ilustra uma linha do tempo com os principais marcos da história da eletrostática.

Conforme observado na Figura 1, entre 400 a.C. até 1600 o estudo da eletricidade não teve nenhum tipo de avanço e foi só a partir do século XVII que vários cientistas começaram a desenvolver estudos sistemáticos sobre fenômenos eletrostáticos.

Figura 1 - Linha do tempo dos principais avanços da eletrostática.



Fonte: Adaptado de LACKS; SHINBROT, 2019

O físico inglês William Gilbert em seu livro intitulado 'De magnete' (GILBERT, 1600), comprovou que materiais além do âmbar, como ceras, vidros e resinas ao serem atritados também eram capazes de atrair outros objetos. Para tanto, Gilbert classificou os materiais que exibiam um comportamento igual ao âmbar quando atritados como elétricos (GUIMARÃES, 2000).

Em 1733, Charles Du Fay descobriu dois tipos de carga elétrica criada por fricção e as chamou de vítrea (positiva) e resinosa (negativa) (BAILEY, 2001). Para Du Fay, a carga era determinada pelo material, ou seja, um certo material sempre iria carregar positivamente. Posteriormente, na década de 1750 Benjamin Franklin descobriu que qualquer material poderia carregar positiva ou negativamente, e que isso dependia apenas do material no qual ele era friccionado.

A partir disso, foi criada a primeira série triboelétrica, uma tentativa de ordenação dos materiais feita pela fricção entre dois materiais, publicada por Wilcke em 1757 (LACKS; SHINBROT, 2019). Ela foi determinada empiricamente em um experimento simples que consistia em atritar um par de amostras e ver qual carregava positivamente e qual negativamente. Com os resultados, foi feita uma lista de materiais.

Figura 2 - Série Triboelétrica



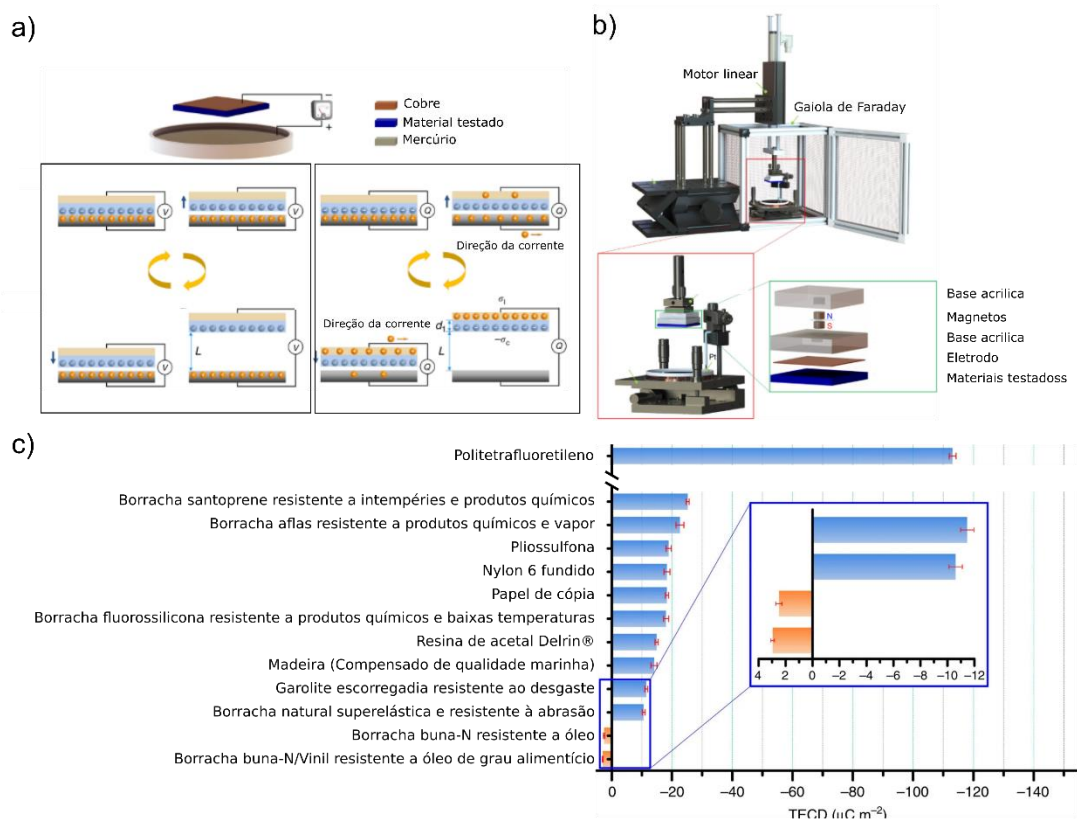
Fonte: Retirado de (MOREIRA, 2018), adaptado de (GALEMBECK *et al.*, 2014)

A série triboelétrica é uma ferramenta na qual os materiais são ordenados conforme sua natureza após o contato com outro material. Há pesquisadores que relatam que a ordem de uma série triboelétrica pode estar atrelada com propriedades químicas como a hidrofobicidade, que está nos materiais mais negativos da série triboelétrica (LACKS; SHINBROT, 2019). Outros pesquisadores, no entanto, afirmam que essa é apenas uma das propriedades que podem explicar a ordenação dos materiais, não sendo possível afirmar que a série triboelétrica dependa de apenas uma só propriedade. Para se ter uma ideia da complexidade de tentar relacionar a série com alguma propriedade, Shaw em 1926 mostrou que apenas deformando mecanicamente um mesmo material, era possível alterá-lo na série triboelétrica (P. E. SHAW, 1926).

A Figura 2 apresenta uma série triboelétrica simplificada. Se observarmos, o material politetrafluoretileno (PTFE) está em uma extremidade, enquanto vidro está em outra. Isso quer dizer que quando os dois materiais são atritados um com o outro, o PTFE ficará carregado predominantemente negativo, enquanto o vidro predominantemente positivo. Já um material do centro da série, como a cobre por exemplo, se atritado com PTFE ficará positivo, mas com vidro ficará negativo.

Como a série triboelétrica é determinada empiricamente, nos últimos anos houveram tentativas de quantificar uma série triboelétrica principalmente por parte do grupo de Wang. Assim, em 2019, o grupo quantificou uma série triboelétrica com base na densidade de carga dos materiais medidos durante o contato em relação a mercúrio (ZOU *et al.*, 2019). A escolha pelo mercúrio deveu-se ao fato de que ao usar o metal líquido, a área de contato entre a superfície a ser medida com o metal líquido era adaptável à forma das superfícies sólidas, diminuindo o impacto da morfologia que é diferente para cada material e que poderia conduzir medidas equivocadas.

Figura 3 - Quantificação de uma série triboelétrica.



Fonte: Adaptada de ZOU *et al.*, (2019)

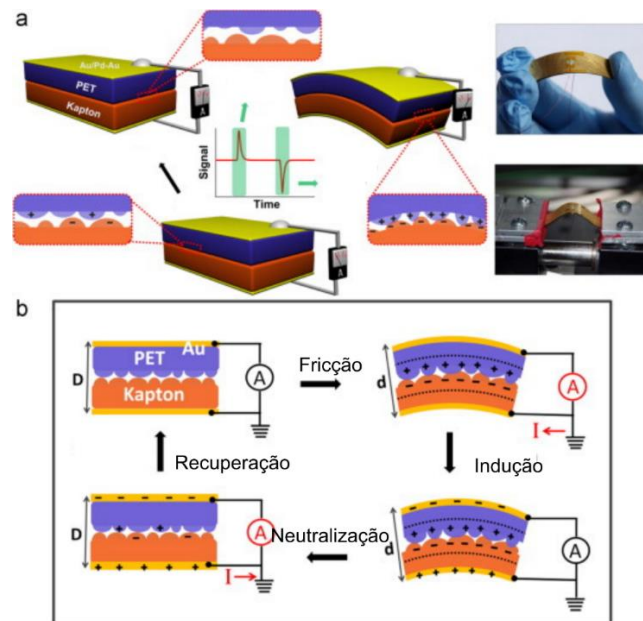
A Figura 3a apresenta o princípio de funcionamento proposto, a 3b o setup experimental e a 3c um recorte da série triboelétrica determinada quantitativamente obtida em termos de densidade de carga.

As medidas foram feitas em um setup onde os materiais testados foram revestidos com uma fina camada de titânio seguida por uma camada espessa de cobre. Em seguida, esses materiais foram fixados em um substrato acrílico, com um eletrodo posicionado voltado para a superfície do substrato. Assim, o material a ser testado entrava em contato com o metal líquido de mercúrio e depois se separava de forma periódica. O eletrodo positivo do medidor elétrico ficava conectado ao mercúrio e o negativo era conectado ao eletrodo de cobre do material a ser determinado a densidade de carga.

Embora os materiais testados tenham sido bastante específicos, os resultados mostram uma consistência com uma série triboelétrica comum determinada empiricamente. Por exemplo, o PTFE possui uma densidade de carga mais negativa que o papel e a madeira. Apesar disso, esse método de quantificação proposto é limitado a materiais planos e pode não ser aplicável a outras formas de materiais. Além disso, o método requer a utilização de mercúrio sendo pouco prático e perigoso de manusear devido a sua natureza tóxica.

O grupo de Wang também foi pioneiro em desenvolver um dispositivo que fosse capaz de armazenar a energia por meio desse atrito entre duas superfícies (FAN; TIAN; LIN WANG, 2012). O chamado TENG (do inglês, *triboelectric nanogenerator*) consistia em uma estrutura em formato "sanduíche" utilizando Kapton (poliimida) e PET (polietileno tereftalato), cobertos por um filme fino de ouro sobre as duas faces que induzia cargas opostas às geradas no polímero, atuando como eletrodos para carregar uma bateria. O TENG demonstrou gerar uma diferença de potencial entre as superfícies atritadas, atingindo valores próximos a 3,3 V. A partir do desenvolvimento desse primeiro dispositivo proposto pelo grupo do professor Wang, começaram-se a desenvolver inúmeros outros, sendo hoje o desenvolvimento de TENGs uma tecnologia já bastante conhecida para colheita de energia.

Figura 4 - Primeiro tribogerador com uma das faces de PET e outra de Kapton



Fonte: Adaptada de FAN; TIAN; LIN WANG, (2012)

Um tribogerador funciona a partir das cargas estáticas geradas nos isolantes causadas pelo atrito. A priori não são úteis justamente porque são cargas estáticas, então não é possível medir a diferença de potencial porque não há migração de cargas. Entretanto, com a utilização de um metal próximo desse isolante pode haver a indução de uma carga de sinal oposto, gerando assim uma diferença de potencial. Na Figura 4a é mostrado a estrutura do primeiro tribogerador descrito na literatura. Já na Figura 4b tem-se uma visualização do mecanismo do TENG proposto por FAN e seus colaboradores.

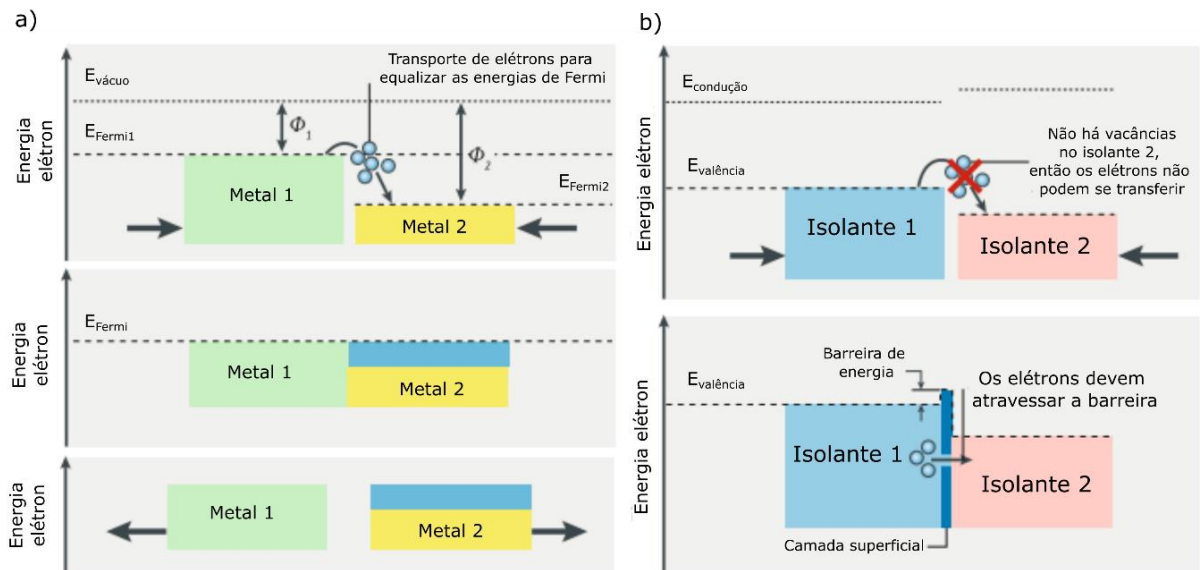
## 3.2 ELETRIZAÇÃO DE POLÍMEROS DIELÉTRICOS

### 3.2.1 Eletrização por contato

Juntamente com os avanços no campo da eletrostática, os estudos envolvendo a eletrização de metais condutores e semicondutores também avançaram significativamente, de tal forma que os mecanismos no processo de eletrização desses materiais foram claramente desvendados (GALEMBECK *et al.*, 2014). Hoje há uma compreensão bem estabelecida que a eletrização entre metais condutores e semicondutores se dá através de bandas de valência e de condução e dos níveis de

Fermi. A energia de Fermi está associada com a energia mais alta ocupada pelos elétrons em metal à temperatura de 0K. Assim, quando há o contato entre dois materiais metálicos, os elétrons se transferem do material com maior energia de Fermi para o material com menor energia de Fermi, até que os níveis de Fermi sejam equilibrados (LACKS; MOHAN SANKARAN, 2011) (MOREIRA, 2020).

Figura 5 - Eletrização de materiais. (a) Eletrização de metais. (b) Eletrização de isolantes.



Fonte: Adaptado de (LACKS; SHINBROT, 2019)

Avaliando a Figura 5a, podemos observar o metal 1 ( $M_1$ ) com maior energia de Fermi e menor função trabalho ( $\Phi_1$ ), entrando em contato com o metal 2 ( $M_2$ ) que tem uma energia de Fermi menor e uma função trabalho maior ( $\Phi_2$ ). No momento do contato, há uma transferência de elétrons de  $M_1$  para  $M_2$  levando a um aumento do número de elétrons de  $M_2$  e por consequência uma igualdade dos níveis de Fermi. Esse processo seria reversível e não deixaria nenhuma carga líquida em nenhuma das superfícies se estivesse em equilíbrio, entretanto, experimentalmente o processo não está em equilíbrio e assim há um resíduo de elétrons deixado no metal com função trabalho maior ( $\Phi_2$ ) (LACKS; SHINBROT, 2019). Além disso, nesse processo é criada uma região de interface chamada de carga espacial, onde há uma redistribuição de elétrons.

Se o carregamento em metais já é bem estabelecido, quando se trata da eletrização de dielétricos por contato, há ainda muitas questões em aberto no que diz

respeito ao mecanismo de carregamento. Como mostra a Figura 5b, não é possível dielétricos terem o mesmo processo de eletrização que metais, uma vez que a banda de condução e a banda de valência estão muito separadas implicando na não transferência de elétrons.

A partir de um mecanismo ainda bastante discutido, trabalhos de pesquisadores renomados da área como Whitesides, Bard, McCarthy, Diaz, Lacks, Grzybowski, Baytekin, Galembeck, Burgo, e Wang voltaram seus esforços para estudos que forneceram avanços nessa área. Ao longo dos últimos 20 anos, pelo menos três abordagens tentaram explicar quem são os portadores de carga durante o carregamento por contato: elétrons, íons ou mesmo fragmentos de massa (Figura 6).

Essas descobertas aconteceram graças ao avanço de novas técnicas experimentais para caracterização de fenômenos eletrostáticos, tais como a microscopia de força Kelvin (KPFM), eletrodo de Kelvin acoplado a voltímetros eletrostáticos (ESVM) microscopias eletrônicas de varredura (MEV), microscopias de força atômica (AFM), entre muitas outras (GALEMBECK; A. L. BURGO, 2017). Entretanto, apesar dessas técnicas fornecerem novas pistas, ainda não há explicações definitivas acerca desse comportamento que possa ser generalizado para todos os materiais.

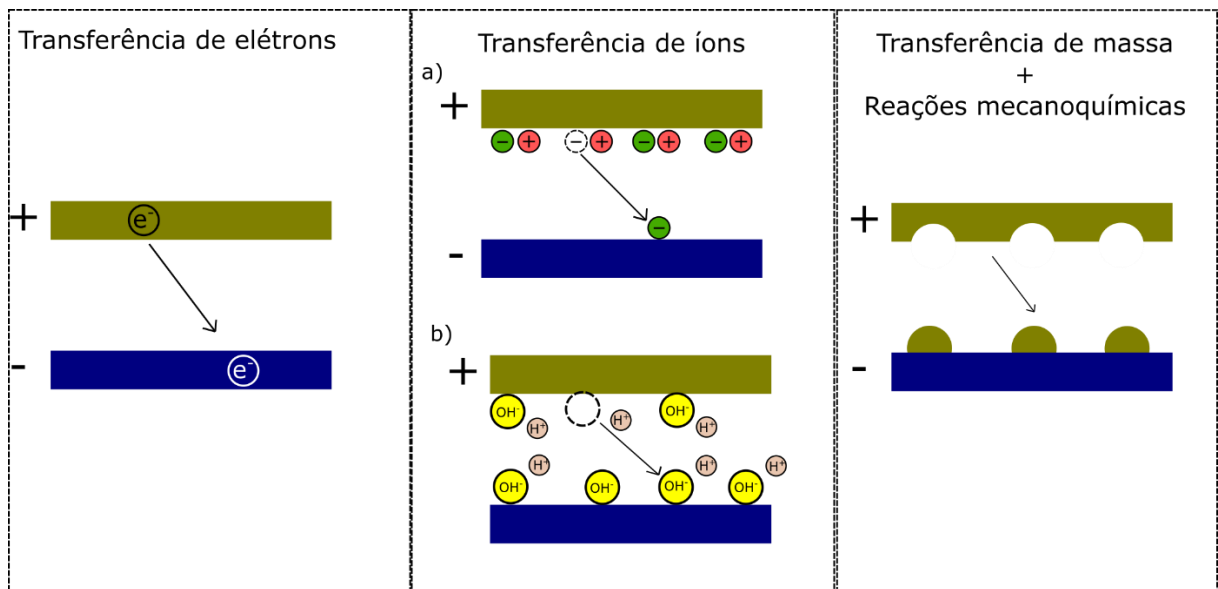
Para comprovar que a eletrização por contato ocorre pela transferência de elétrons, Liu e Bard descreveram resultados da identificação de reações de oxirredução em superfícies isolantes carregadas (LIU, CHONGYANG; BARD, 2008) (LIU, CHONG YANG; BARD, 2009). Para isso, utilizaram PTFE e PMMA, onde os atritaram e imergiram em soluções ácidas ou com sais metálicos. Apenas quando os isolantes carregados eram imergidos, eles observavam a formação de gás  $H_2$  em solução ácida, em razão da redução de  $H^+$  e a redução do metal nas soluções com sais metálico.

Em uma linha totalmente diferente, McCarty e Whitesides em 2008 propuseram evidências de que a eletrização por contato ocorria devido à transferência de íons na superfície em razão à partição assimétrica de íons hidroxila ( $OH^-$ ) nas camadas de água adsorvidas nos isolantes (MCCARTY; WHITESIDES, 2008).



Por outro lado, Baytekin e colaboradores demonstraram a transferência de fragmentos de massa durante a eletrização por contato, resultando na formação de mosaicos microscópicos de carga (BAYTEKIN *et al.*, 2011). Os resultados alcançados pelos autores mostram que cada superfície apresenta um mosaico aleatório de regiões de cargas opostas. Os resultados foram obtidos por meio da utilização de técnicas avançadas, como espectroscopia Raman e espectroscopia fotoelétrica por raios X.

Figura 6 - Três mecanismos de eletrização por contato para dielétricos: transferência por elétrons, de íons ou de fragmentos de massa.



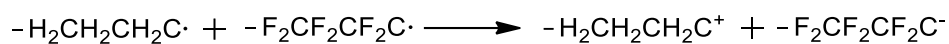
Fonte: Adaptado de (MOREIRA, 2018)

Para além da transferência de fragmentos de massa, podem ocorrer simultaneamente reações mecanoquímicas. Em um estudo realizado por Burgo e Galembeck em 2012, foi observado que ao atritar polietileno (PE) com politetrafluoretileno (PTFE), ocorria também a formação de mosaicos com cargas positivas e negativas (BURGO, THIAGO A.L. *et al.*, 2012). De forma detalhada, o experimento consistiu em atritar PTFE em uma espuma do PE. Os autores observaram a formação de cargas positivas e negativas na superfície de PTFE, o que é inesperado considerando apenas a série triboelétrica.

Utilizando de um microscópio de transmissão, foram obtidos mapas de campo claro elementares que mostraram que no extrato seco da superfície negativa tinha a

presença dos elementos carbono, oxigênio e flúor, enquanto o extrato em branco do PTFE não mostrava compostos com flúor. Os autores explicam que há uma quebra homolítica dos polímeros de tal forma que há a formação de radicais livres. Assim, como os radicais de PTFE são muito mais eletronegativos, eles acabam recebendo os elétrons do radical de PE. O que se esperava era que se formasse um par iônico e as cargas ficassem juntas e não fosse possível ver a separação, no entanto, acontece a segregação de fragmentos eletrizados de hidrocarbonetos e fluorocarbonetos produzindo a separação de cargas. Por isso formou-se PTFE<sup>-</sup> e PE<sup>+</sup> seguindo a reação abaixo:

Esquema 1 - Formação de PTFE<sup>-</sup> e PE<sup>+</sup> após reação radicalar



Fonte: Adaptado de (BURGO, THIAGO A.L. *et al.*, 2012)

Todas as abordagens fornecem claras evidências dos portadores de cargas. Isso faz com que se chegue à conclusão de que para cada caso específico há um mecanismo diferente e que não é possível até agora generalizar um dos mecanismos para explicar a eletrização por contato. Alguns pesquisadores defendem que mais de um mecanismo possa ocorrer simultaneamente (LACKS; SHINBROT, 2019).

Fato é que a eletrização por contato é uma das principais causas de sistemas que possuem uma carga eletrostática líquida e embora seja comumente associada ao contato sólido-sólido, a transferência de carga é um fenômeno universal, podendo ter acúmulo de cargas e troca de carga elétrica em interfaces do tipo sólido-líquido, líquido-líquido, gás-líquido e gás-sólido (BURGO, THIAGO A.L.; GALEMBECK; POLLACK, 2016; SUN *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2021) .

Analisando um processo de impressão 3D, observa-se principalmente interfaces do tipo sólido-líquido e sólido-sólido. No caso da interface sólido-líquido, ela é observada toda vez que há a deposição do polímero, em que o polímero extrusado apresenta um estado líquido altamente viscoso e entra em contato com uma superfície sólida, seja do substrato ou mesmo de um polímero já depositado. Essa interface sólido-líquido é local de acúmulo de cargas elétricas, como já foi descrito por Whitesides através de um mecanismo conhecido por dupla camada elétrica (MCCARTY; WHITESIDES, 2008). Além disso, por ser uma interface haverá o

pronunciamento de um efeito chamado de Maxwell-Wagner, responsável pelo acúmulo de carga em interfaces e que será discutido posteriormente.

### **3.2.2 Reações Mecanoquímicas**

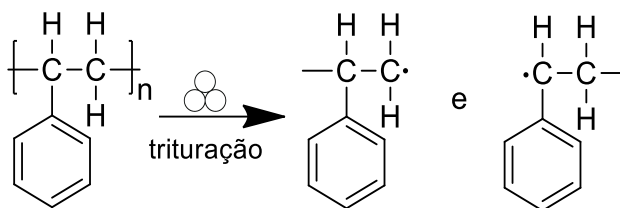
Embora a eletrização por contato seja a principal fonte de cargas eletrostáticas, outros mecanismos são responsáveis pela eletrização de materiais, como é o caso de reações mecanoquímicas. Já mencionadas anteriormente como uma contribuição na tentativa de explicar a eletrização por contato, as reações mecanoquímicas também são fonte de cargas eletrostáticas durante a extrusão, moldagem por injeção e outros processos de fabricação e acabamento de polímeros (KRUSENBAUM *et al.*, 2022).

Definida pela IUPAC como uma reação química induzida pela absorção direta de energia mecânica (IUPAC, 2019), o estudo das reações mecanoquímicas é hoje uma ciência madura e em rápido desenvolvimento (FELDMAN, 2008) (KRUSENBAUM *et al.*, 2022).

O estudo das forças mecânicas que conduzem reações químicas em polímeros foi realizado pela primeira vez na década de 1930, período em que os polímeros começaram a ser base de importantes produtos industriais (FELDMAN, 2008). Staundinger e Bondy relataram a redução do peso molecular de poliestireno através da trituração do polímero (STAUDINGER; BONDY, 1930).

A tentativa de explicação do mecanismo para tal só veio dez anos após o relato, onde Kauzmann e Eyring sugeriram que a trituração dava origem à quebra das ligações devido ao cisalhamento, e que essa quebra de ligações na cadeia polimérica era responsável pela formação de espécies radicais nas extremidades da cadeia recém quebrada (KAUZMAN; EYRING, 1940). A confirmação do mecanismo proposto veio por Tabata e seus colaboradores, através da técnica de ressonância de spin eletrônico, onde foi observado que os principais produtos da quebra das ligações poliméricas eram causados pela cisão homolítica das ligações C-C da cadeia principal do poliestireno conforme mostra a reação abaixo (TABATA *et al.*, 1980).

Esquema 2 - Cisão da cadeia polimérica de poliestireno gerando espécies radicalares.



Fonte: Adaptado de (TABATA *et al.*, 1980)

Em trabalhos posteriores, pesquisadores conseguiram controlar o local da clivagem, inserindo grupos com uma tendência forte de quebra em locais específicos da estrutura de um polímero. Moore e seus grupo inseriram um grupamento azo<sup>1</sup> no meio de uma molécula de polietilenoglicol e observaram que, via ultrassom, surgia uma nova espécie com metade do peso molecular do polímero inicial, indicando que a quebra ocorreu especificamente no ponto desejado (BERKOWSKI *et al.*, 2005). Esse trabalho foi bastante importante para o estudo de reações mecanoquímicas pois sugeriu que a mecanoquímica em polímeros poderia ser seletiva e direcionada. Além disso, a partir desse trabalho surgiu o conceito de mecanóforos, espécies químicas que respondem a perturbações mecânicas de maneira controlada (BRANTLEY; WIGGINS; BIELAWSKI, 2013; LI, JUN; NAGAMANI; MOORE, 2015).

A ocorrência de reações mecanoquímicas é bastante observada em processos de extrusão de polímeros fundidos, tais como a impressão 3D FDM. Inicialmente, o filamento de polímero sólido com 1,75 mm de diâmetro é aquecido, derretido e empurrado por um bocal com saída que varia entre 0,1 a 0,5 mm, para ser depositado sobre uma superfície. Esse processo que envolve o derretimento e a moldagem dos polímeros, induz a cisão da cadeia polimérica, acabando por reduzir o peso molecular e a viscosidade (WILLIS-FOX *et al.*, 2018). Além disso, a quebra de ligação devido ao cisalhamento leva à formação de espécies de radicais livres que podem vir a sofrer reações redox levando a formação de cargas eletrostáticas que podem ser aprisionadas no *bulk* do polímero.

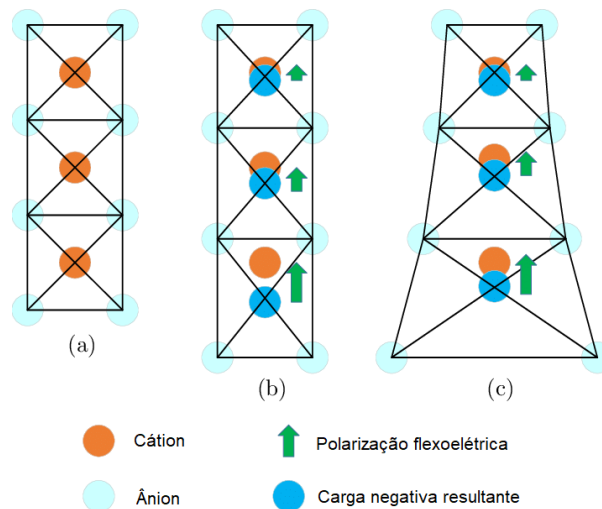
<sup>1</sup> Grupo funcional R-N=N-R'

### 3.2.3 Flexoeletricidade

Outro fenômeno que diz respeito a eletrização de polímeros, é a flexoeletricidade. Descrita pela primeira vez em 1964 por Kogan (KOGAN, 1964), a flexoeletricidade é um efeito de acoplamento eletromecânico onde o acúmulo de carga é um resultado instantâneo de gradientes de tensão (YUDIN; TANGANTSEV, 2013). Assim, cargas eletrostáticas aparecem nas regiões que estão mais deformadas do material.

O conceito de flexoeletricidade foi primeiramente descrita em cristais líquidos, e mais tarde esse fenômeno também foi encontrado em sólidos dielétricos cristalinos (ARIAS; CATALAN; SHARMA, 2022). A Figura 7 mostra o mecanismo da flexoeletricidade em um cristal iônico. Em (a) tem-se a estrutura do cristal sem momento de dipolo mostrando um estado de equilíbrio. Em (b) há uma deformação de tração uniforme para cada célula unitária em que a tensão varia gradualmente de uma célula para outra. E em (c) sob deformação não homogênea, um momento dipolar através do efeito flexoelétrico é induzido dentro da célula unitária.

Figura 7 - Mecanismo de flexoeletricidade em um cristal iônico. (a) Estado de equilíbrio. (b) Deformação uniforme. (c) Deformação não uniforme.



Fonte: Adaptado de (HUANG *et al.*, 2018)

Diferentemente do efeito piezoelétrico, que é produzido em cristais não centrossimétricos, onde uma deformação mecânica gera uma diferença de potencial elétrico, induzindo corrente através do cristal, o fenômeno flexoelétrico é permitido

pela simetria em qualquer material (CROSS, 2006; HUANG *et al.*, 2018). Além disso, polímeros e elastômeros são frequentemente citados na literatura por serem altamente adequados a sofrerem deformações (LORENZETT *et al.*, 2021; MOREIRA *et al.*, 2021).

Em um processo de impressão 3D, evidenciam-se gradientes de deformação durante a fusão e deposição de polímero sobre o substrato, onde há um estiramento do polímero fundido que persiste de maneira ininterrupta ao longo do processo de impressão, acarretando na possibilidade de um acúmulo de cargas por contribuição de efeitos flexoeelétricos.

### 3.2.4 Efeito Maxwell-Wagner

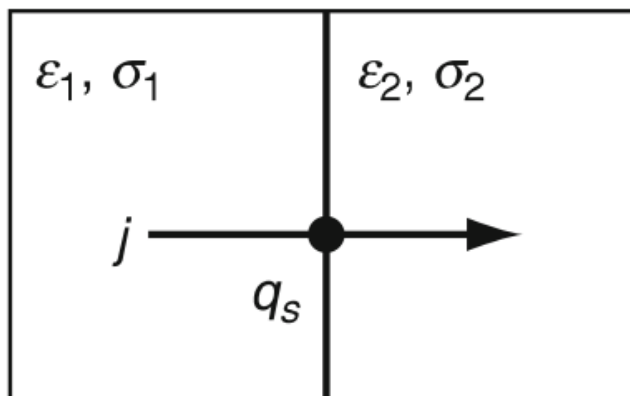
O efeito Maxwell-Wagner (MW) é conceitualmente definido como o efeito responsável pelo acúmulo de cargas em qualquer interface. (GALEMBECK; A. L. BURGO, 2017). Esse acúmulo de cargas se dá pela diferença dos tempos de relaxação dos portadores de cargas e é observado sempre que a corrente flui através de uma interface. (IWAMOTO, 2016).

Analisando a Figura 8 de forma detalhada, as propriedades elétricas macroscópicas dos materiais são especificadas através de dois parâmetros físicos: constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e a condutividade ( $\sigma$ ).

A relação entre esses parâmetros, fornece o tempo de relaxação ( $\tau$ ):

$$\tau = \epsilon/\sigma \quad (1)$$

Figura 8 - Efeito Maxwell-Wagner



Fonte: Retirado de (IWAMOTO, 2016)

Além disso, há uma corrente que flui pelos materiais que é dada por:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (2)$$

onde  $\vec{E}$  representa o campo elétrico e  $\sigma$  é a condutividade dos materiais. Considerando um caso de corrente em estado estacionário fluindo através da interface do sistema de dois materiais teremos:

$$\nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad (3)$$

Sendo o campo elétrico  $\vec{E}$  dado por:

$$\vec{E} = \vec{D}/\varepsilon \quad (4)$$

onde  $\vec{D}$  densidade de fluxo elétrico e  $\varepsilon$  a constante dielétrica, a seguinte relação relativa à densidade de fluxo elétrico e a interface é obtida como:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot \varepsilon \vec{E} \quad (5)$$

que substituindo pela relação obtida na equação 2, fica:

$$\nabla \cdot \varepsilon \vec{E} = \nabla \cdot \left( \frac{\varepsilon}{\sigma} \right) \vec{j} = \nabla \tau \cdot \vec{j} \quad (6)$$

e assim teremos:

$$\nabla \tau \cdot \vec{j} = q_s (\neq 0) \quad (7)$$

em que  $q_s (\neq 0)$  é então a densidade de carga acumulada na interface. Esta relação mostra que a carga  $q_s (\neq 0)$  é acumulada na interface entre dois materiais com tempos de relaxação diferentes, ou seja, no ponto de encontro que satisfaz a equação da relação:

$$\nabla(\varepsilon/\sigma) = \nabla \tau \neq 0 \quad (8)$$

Além disso, a carga acumulada  $q_s (\neq 0)$  é dada como o produto interno do gradiente espacial do tempo de relaxamento  $\nabla\tau$  e a densidade de corrente em estado estacionário  $\vec{j}$ . Assim temos a descrição matemática do efeito Maxwell-Wagner, efeito responsável pelo acúmulo de carga em todos os tipos de interface inclusive no processo de eletrização de polímeros na impressão 3D.

### 3.2.5 Efeito Costa-Ribeiro

O efeito Costa-Ribeiro, também chamado de efeito termodielétrico, diz respeito a suscetibilidade dos dielétricos à separação de carga durante a solidificação ou fusão (COSTA RIBEIRO, 1950) e foi dado em homenagem a Joaquin da Costa-Ribeiro, cientista brasileiro que descobriu esse efeito. A descoberta veio devido à experimentos envolvendo a formação de eletretos, sólidos que possuem uma carga quase permanente, onde eram aplicados campos elétricos externos em materiais isolantes, tais como naftaleno e parafina.

Costa-Ribeiro percebeu que a transição de fase do dielétrico por si só era capaz de formar um eletreto sem a presença de um campo elétrico externo, desde que uma das fases fosse sólida (FERREIRA, 2000). Ainda, Tavares sugere que o efeito Costa-Ribeiro só acontece se o sólido formado tiver uma alta resistividade, tornando se assim um eletreto com carga volumosa (TAVARES, 1988).

Quando Costa-Ribeiro publicou seu trabalho sobre a sua observação também postulou a lei das intensidades, a lei das cargas e a constante termodielétrica. A constante termodielétrica ( $k$ ) veio a partir de observações de que  $k$  era característico de cada dielétrico e de cada célula dielétrica e que não era afetado pela forma, dimensão ou natureza dos eletrodos. Assim, Costa Ribeiro definiu  $k$  como o sinal da carga deixada atrás da interface de avanço quando ocorre a transição de fase e que os valores mais fortes e precisos de que eram obtidos quando os depósitos sólidos eram monocristais.

Posteriormente, formulou a lei das intensidades para o efeito termodielétrico que dizia que quando ocorria a fusão ou solidificação isotérmica, a intensidade da corrente constante produzida era proporcional à taxa de tempo da mudança de fase:

$$i = k \frac{dm}{dt} \quad (9)$$



Já a lei das cargas dizia que se um sistema dielétrico difásico passasse de um estado de equilíbrio para outro estado de equilíbrio, a carga elétrica total associada à mudança de massa de uma das fases seria proporcional a esta mudança de massa. Matematicamente isso é:

$$Q = \int_1^2 idt = k(m_2 - m_1) \quad (11).$$

Com isso, podemos afirmar que em um processo de impressão 3D FDM a suscetibilidade para esse efeito acontecer é muito alta, uma vez que há a fundição do dielétrico e em seguida a solidificação, tal como a descrição do efeito sugere. Por isso, na eletrização das peças por impressão 3D deve se levar em conta a contribuição do efeito Costa-Ribeiro juntamente a lei das intensidades e das cargas.

### 3.3 MANUFATURA ADITIVA – IMPRESSÃO 3D

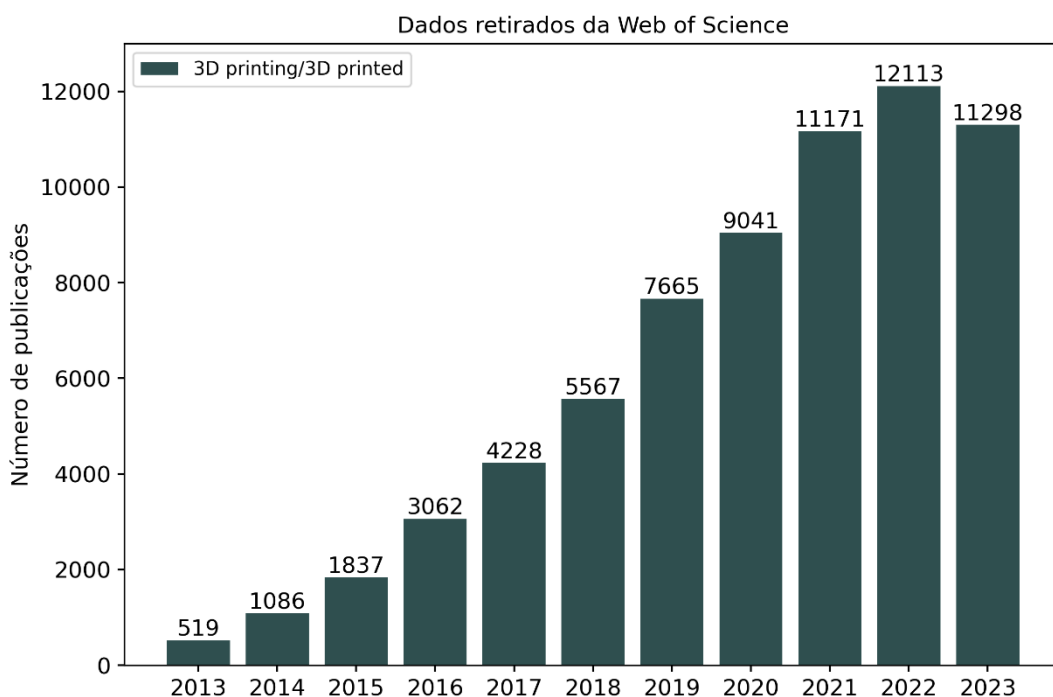
Impressoras 3D têm causado uma grande revolução científica e tecnológica. De acordo com o Fórum Econômico Mundial, a impressão 3D faz parte das áreas estratégicas da Indústria 4.0 e tem sido ativamente pesquisada nas mais diferentes frentes do conhecimento (SCHWAB, 2016). A impressão 3D, também chamada de manufatura aditiva (MA), é uma tecnologia baseada em CAD – *computer-aided design* (desenho auxiliado por computador), que constrói objetos complexos de forma rápida e facilitada (ZHANG *et al.*, 2021) através de diferentes matérias-primas como pó, fios, filamentos, laminados e líquidos.

O crescimento do uso da impressão 3D em diversas áreas do conhecimento da ciência pode ser observado através do número de publicações científicas. A Figura 9 representa o aumento de publicações com a palavra-chave “3D printing/ 3D printed” ao longo dos anos através de uma busca na plataforma científica *Web of Science*. Nota-se um acréscimo anual, de tal forma que em 2022 o número de publicações chegou a mais de 12000 e esse ano já passa de 8000.

O surgimento da impressora 3D aconteceu em 1984 pelo engenheiro Chuck Hull, a fim de atender as necessidades altamente especializadas de fabricação de modelos e prototipagem rápida. O primeiro modelo de impressora 3D era do tipo

estereolitografia (SLA<sup>2</sup>) e funcionava através da sobreposição de finas camadas de resina líquida que solidificavam ao reagir com a luz de um laser ultravioleta.

Figura 9 - Gráfico do número de publicações até o dia 02 de janeiro de 2024 sobre impressão 3D nos últimos 10 anos.



Fonte: Web of Science

Dois anos após o surgimento do primeiro modo de impressão, uma outra tecnologia de impressão foi criada e patenteada. Diferentemente da impressão inventada por Chuck Hull, essa utilizava um pó para formar camadas e foi chamada de sinterização seletiva a laser (SLS<sup>3</sup>)

Em 1989, cinco anos após o surgimento da primeira impressora 3D, surgiu a primeira impressora com tecnologia de extrusão de filamento patenteada pela empresa Stratasys com o nome de *Fused Deposition Modelling* (FDM). Por manter a patente da tecnologia, o acesso ficava restrito apenas a grandes centros de

<sup>2</sup> Do inglês, *StereoLithography*

<sup>3</sup> Do inglês, *Selective Laser Sintering*

pesquisas. Em 2009, porém, a patente das impressoras FDM perdeu sua validade dando início a um movimento de desenvolvimento de impressoras por tecnologia FDM *opensource*<sup>4</sup> que fosse de baixo custo.

Assim, em 2012 a tecnologia FDM teve a primeira impressora 3D desktop, custando apenas US\$ 1749,00. Em virtude a esse baixo custo, simplicidade e eficiência, o modo FDM tornou-se o mais comum e mais utilizado (ZHANG *et al.*, 2021). O baixo custo está também relacionado aos materiais utilizados nesse processo, que são polímeros termoplásticos comuns como ABS, PLA, PETG, TPU e Nylon, mas que possuem propriedades de alta resistência mecânica, baixa taxa de encolhimento e não toxicidade.

Inicialmente, no processo FDM, há a modelagem 3D do objeto a ser impresso. Essa modelagem é feita em programas como *Blender*, *Fusion360* ou *SolidWorks*, onde se exporta um arquivo no formato STL<sup>5</sup>. Esse formato STL serve como arquivo de entrada em programas de fatiamento de impressoras 3D, em que o arquivo previamente modelado é conFIGurado com parâmetros como o tamanho do objeto, tipo de filamento, número de camadas, direção de impressão, velocidade de impressão, temperatura, etc.

Em seguida, após as conFIGurações estarem definidas, é exportado um arquivo no formato Gcode, linguagem de programação das impressoras 3D. Nesse arquivo Gcode são dados todos os comandos para a impressora que vão desde a calibração automática, o movimento nos eixos XYZ, extrusão dos polímeros até o aquecimento do substrato. Posteriormente, após a manufatura do objeto, podem ser feitos tratamentos pós processamento para melhorar a qualidade do objeto.

### **3.3.1 Polímeros Termoplásticos**

Segundo Callister, os polímeros termoplásticos tem por definição serem materiais que sofrem alterações na sua estrutura em razão da temperatura. Assim, quando aquecidos amolecem e quando resfriados endurecem (CALLISTER, 2002). Esse processo é totalmente reversível, a não ser que a temperatura aplicada seja

---

<sup>4</sup> Em português, código aberto

<sup>5</sup> Do inglês, *Standard Tessellation Language*

excessivamente aumentada acima da temperatura de fusão do polímero, a ponto de atingir um estado de degradação.

Molecularmente, quando os polímeros termoplásticos sofrem efeito da temperatura, suas forças de ligação secundárias diminuem, de modo que o movimento das cadeias adjacentes é facilitado pelo maior movimento das moléculas (SHIN *et al.*, 2022). Os termoplásticos mais rígidos, tais como ABS e PETG, apresentam um ponto de fusão mais elevado em comparação a polímeros lineares de cadeia simples, como o PLA, pois em sua estrutura há a presença de ligações duplas e anéis aromáticos (VĂLEAN *et al.*, 2020). Além disso, pode se alterar a flexibilidade de um polímero termoplástico adicionando ou removendo ramificações da cadeia lateral e adicionando ou removendo grupos polares. Isso faz com que os polímeros termoplásticos sejam amplamente populares e com uma gama vasta de aplicações industriais sendo muito utilizados principalmente na impressão 3D FDM (SHANMUGAM, 2021).

Os termoplásticos usados na impressão 3D possuem propriedades de alta resistência mecânica, baixa taxa de encolhimento, não toxicidade e proteção ambiental. Atualmente, o acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e o ácido poliático (PLA) são os dois principais polímeros termoplásticos para impressão 3D e representam 95% do mercado (ZHANG *et al.*, 2021). A tabela abaixo mostra as principais propriedades dos polímeros utilizados na impressão 3D.

Tabela 1. Propriedades dos polímeros termoplásticos utilizados na impressão 3D segundo a Norma ASTM D 638 – Corpos de provas impresso obtidos por dados do fabricante 3D LAB para ABS, PLA, PETG e TPU e F3D para Nylon. Os valores faltantes não são fornecidos pelo fabricante.

Propriedades	ABS	PLA	PETG	TPU	Nylon
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,04	1,24	1,27	1,23	1,13
Temp. Fusão (°C)	220	185	240	220	230
Tg (°C)	100	60	85	-	-

<b>Temperatura de Deflecção Térmica (°C)</b>	86,13	55,11	67,3	-	65
<b>Tensão de Escoamento (Mpa)</b>	14,7	24,8	18,6	-	-
<b>Resistência a Flexão (Mpa)</b>	66	130	72	-	110
<b>Módulo de Flexão (Mpa)</b>	-	-	-	-	3010
<b>Resistência a Tração (Mpa)</b>	-	-	-	18	79
<b>Módulo de Tração (Mpa)</b>	-	-	-	-	2850

Fonte: <https://3dlab.com.br/propriedades-dos-materiais-para-impressora-3d/>;  
<https://www.filamentos3dbrasil.com.br/produtos/filamento-nylon-natural-175mm-1kg-para-impressora-3d/?variant=172090665>

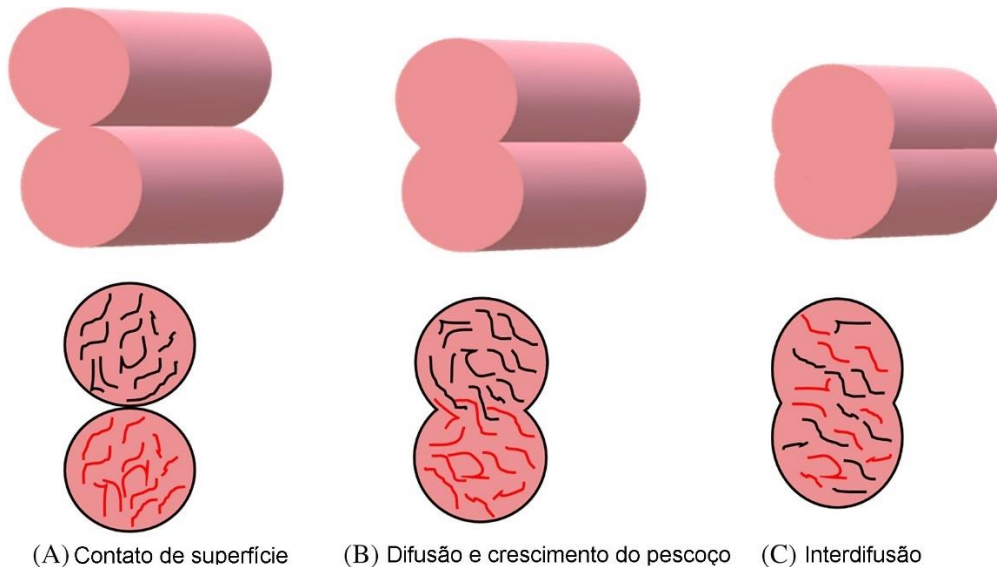
No que diz respeito ao comportamento dos polímeros durante a impressão 3D, inicialmente estes polímeros estão na forma de filamentos sólidos. Em seguida, passam por um tubo até chegarem a uma extrusora, onde são aquecidos até próximos a sua temperatura de fusão. Nessa temperatura, os filamentos começam a mudar de fase, apresentando um estado líquido altamente viscoso (aparência de fluido) em que se tornam facilmente moldáveis, sendo depositados sobre um substrato sólido de acordo com uma orientação pré definida.

Ao serem depositados, são rapidamente solidificados novamente. Essa termoplasticidade do filamento é essencial para a tecnologia FDM, que é o que permite que o polímero se funda durante a impressão e solidifique à temperatura ambiente após a impressão (ROUF *et al.*, 2022). Além disso, os filamentos devem apresentar uma boa estabilidade mecânica e térmica devido à tensão, compressão e aquecimento que atuam sobre ele durante a impressão (ZHANG *et al.*, 2021).

Ainda, quando os polímeros são impressos com mais de uma camada, isso quer dizer, com uma camada sobre a outra, há a ocorrência da chamada ligação de

camadas, onde as camadas do polímero começam a se difundir e se unir de acordo com o mecanismo mostrado na Figura 10 (SHANMUGAM, 2021).

Figura 10 - Mecanismo de formação da ligação de camadas entre polímeros.



Fonte: Adaptado de (SHANMUGAM, 2021)

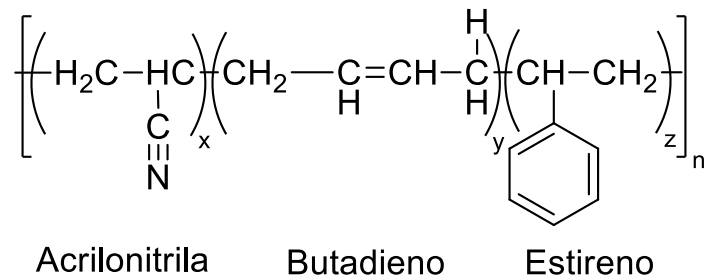
Inicialmente há o contato entre as camadas e em seguida a difusão atrelado ao chamado crescimento do pescoço. Esse crescimento se dá através da camada depositada com uma outra já pré depositada. Em seguida, uma interdifusão dá origem a formação da ligação de camadas que é dependente da temperatura do polímero fundido e da viscosidade (TURNER; STRONG; GOLD, 2014). No caso dessa formação não ocorrer de forma tão eficiente, pode-se dar origem a formação de poros, o que alguns autores relatam como sendo o motivo para redução na resistência mecânica e falhas nas peças impressas (YOUNG; WETMORE; CZABAJ, 2018).

### 3.3.1.1 ABS

O acrilonitrila butadieno estireno (ABS) é um polímero amorfo formado a partir da copolimerização de três monômeros oriundos da extração do petróleo: acrilonitrila, butadieno e estireno (TURKU; KASALA; KÄRKI, 2018). Cada monômero desses dá ao ABS propriedades extremamente versáteis. Por exemplo, por possuir a acrilonitrila em sua estrutura, o ABS tem uma boa resistência química e térmica. Já o monômero

butadieno dá resistência ao impacto e alongamento, enquanto que o estireno fornece rigidez e moldabilidade (MOORE, 1973). Isso faz com que atualmente o ABS seja um dos polímeros mais utilizados na impressão 3D.

Esquema 3 - Estrutura molecular do ABS contendo seus três monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno.

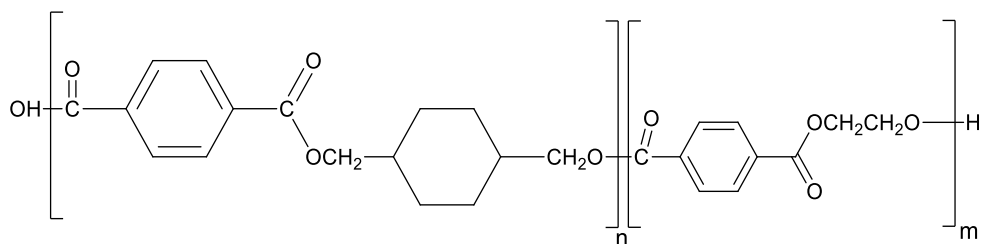


Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.3.1.2 PETG

O poli(tereftalato de etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol) (PETG) é um polímero sintetizado pela policondensação de 1,4-ciclohexanodimetanol, etilenoglicol e ácido tereftálico (TSAI *et al.*, 2006). A diferença para com seu similar, PET, é justamente a presença do ciclohexano dimetanol. Isso torna a molécula de PETG maior e mais flexível, além de melhorar a resistência ao impacto. Em contrapartida, o torna mais higroscópico (WANG *et al.*, 2021). Estruturalmente o PETG é amorfo e é um plástico transparente com excelentes aplicações de extrusão e moldagem por injeção. Por essa razão, é um polímero com grande popularidade na impressão 3D (LATKO-DURAŁEK; DYDEK; BOCZKOWSKA, 2019).

Esquema 4 - Estrutura molecular do PETG.

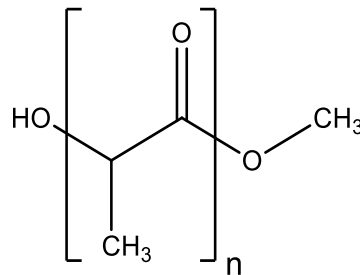


Fonte: Adaptado de (WANG *et al.*, 2021)

### 3.3.1.3 PLA

O poliácido láctico (PLA) é um polímero biodegradável pois a síntese do seu monômero ácido láctico pode ser através da fermentação microbiana (INKINEN *et al.*, 2011). Tem em sua estrutura a presença dos grupos orgânicos éster e álcool. Em termos de propriedades mecânicas, o PLA possui uma alta resistência a tração, sendo superior aos chamados polímeros de engenharia, como poliestireno (PS), polipropileno (PP) e polietileno (PE). Entretanto, esse polímero é muito frágil, apresentando apenas 10% de alongamento na ruptura (HAMAD *et al.*, 2015). Mesmo assim, no mercado de biopolímeros, o PLA tem uma posição de destaque, e é citado por pesquisadores como o candidato promissor para futuros desenvolvimentos (MURARIU; DUBOIS, 2016). Além disso, ao lado do ABS, é um dos polímeros mais utilizados na impressão 3D.

Esquema 5 - Estrutura molecular do PLA



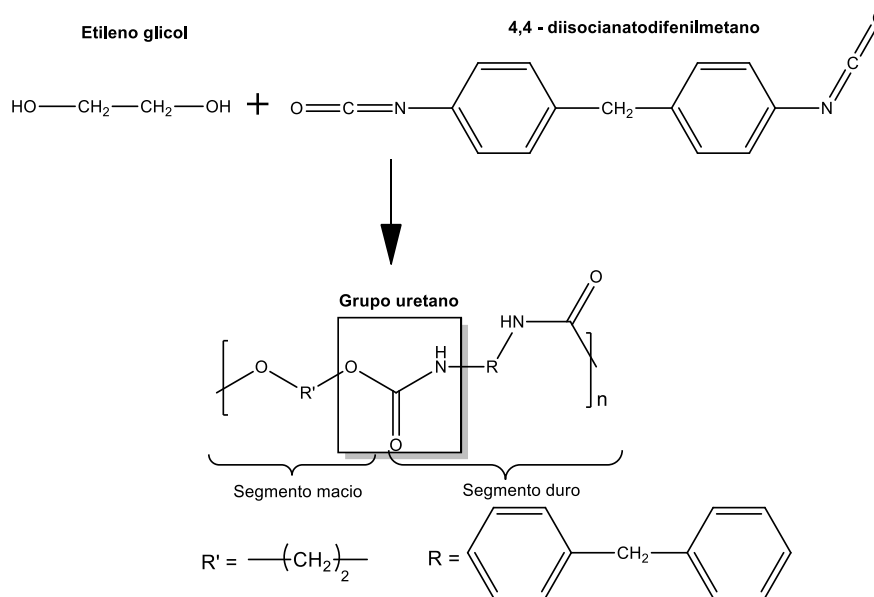
Fonte: Adaptado de (MARTINEZ VILLADIEGO *et al.*, 2022)

### 3.3.1.4 TPU

O poliuretano termoplástico (TPU) é um polímero conhecido por sua alta flexibilidade e baixo custo. Sua síntese é feita a partir da reação de diisocianatos com dióis, conforme mostra a reação abaixo. A partir disso, se obtém o poliuretano termoplástico que tem em sua estrutura segmentos mais macios, que dão caráter flexível ao TPU, e grupos mais duros, que dão um caráter de rigidez (POLYMER SCIENCE LEARNING CENTER, 2003). Essa mescla de blocos duros e macios em uma estrutura repetida é o que confere ao TPU ser um termoplástico flexível.



Esquema 6 - Rota sintética do TPU com adição de segmentos macios e duros.



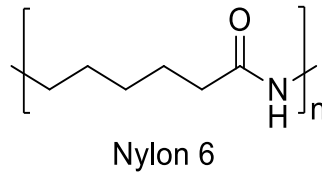
Fonte: Adaptado de (ZHENG *et al.*, 2018)

Nos últimos anos, o TPU tem ganhado grande destaque na impressão 3D (SHIN *et al.*, 2022), sendo usado principalmente em dispositivos robóticos que precisam de uma alta resistência ao impacto e geometrias muito complexas que só podem ser feitas por impressão 3D aliado a uma flexibilidade (STANO; ARLEO; PERCOCO, 2020).

### 3.3.1.5 NYLON

O Nylon é um polímero semicristalino pertencente à família das poliamidas e são formados através de reações de polimerização por condensação com ácidos dicarboxílicos e diaminas (SHAKIBA *et al.*, 2021). O nylon pode existir em diferentes estruturas químicas e o que vai distinguir vai ser o número de carbonos na sua estrutura, o que vai influenciar diretamente no pronunciamento de diferentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas (NGUYEN; MOON; KIM, 2020). Abaixo, é mostrado a estrutura do Nylon 6 cujas principais características são uma alta resistência mecânica, resistência química e inflexibilidade. O Nylon 6 é usado na impressão 3D para fabricação de peças mecânicas (ZHOU; FU; HE, 2020).

Esquema 7. Estrutura molecular do Nylon 6.



Fonte: Adaptado de (SHAKIBA *et al.*, 2021)

### 3.4 MÉTODO DE KELVIN

Um método amplamente utilizado para medir o potencial eletrostático de uma superfície é o método do capacitor de vibração, também conhecido como método de Kelvin. Esse princípio de operação de um eletrodo capacitivo básico foi proposto por Lord Kelvin em 1898 (KELVIN, 1898). Nesse método, um sistema é configurado como um capacitor de placas paralelas com um pequeno espaçamento entre as placas (NORAS, 2015). A diferença de potencial ( $\Delta V$ ) pode ser obtida usando a seguinte equação:

$$\Delta V = \frac{Q}{C} \quad (12)$$

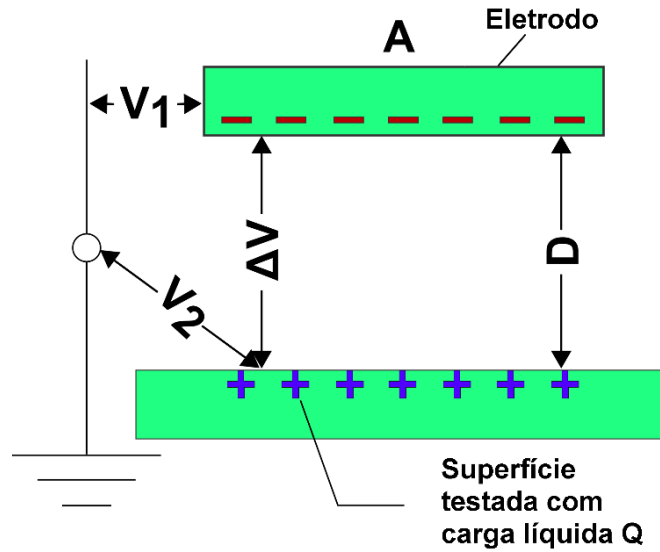
onde  $Q$  é a carga elétrica acumulada no capacitor,  $\Delta V$  é a diferença de potencial entre as placas e  $C$  é a capacitância gerada entre o eletrodo e a superfície abaixo dele que está sendo testada (NORAS, 2015).

A Figura 11 ilustra esquematicamente um eletrodo capacitivo de placas paralelas. A capacitância pode ser expressa em termos da geometria do sistema. Para um capacitor de placas paralelas, a capacitância é dada pela seguinte equação:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{D} \quad (12)$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do dielétrico entre os eletrodos,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $A$  é a área superficial e  $D$  é a distância entre o eletrodo e a superfície.

Figura 11 - Funcionamento de um eletrodo capacitivo de placas paralelas.



Fonte: Adptado de (NORAS, 2015)

A partir da equação 11, podemos substituir em 12 para determinar a carga superficial:

$$Q = \Delta V \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{D} \quad (13)$$

Pode se observar que, com a geometria conhecida e o valor de  $V1$  determinado, é possível calcular o valor de  $V2$ . Dessa forma, qualquer alteração na distância entre os eletrodos durante um intervalo de tempo infinitesimal  $dt$  resultará em uma quantidade de carga elétrica  $dQ$  sendo entregue ou retirada do eletrodo, de modo que a diferença de potencial  $\Delta V$  permaneça constante.

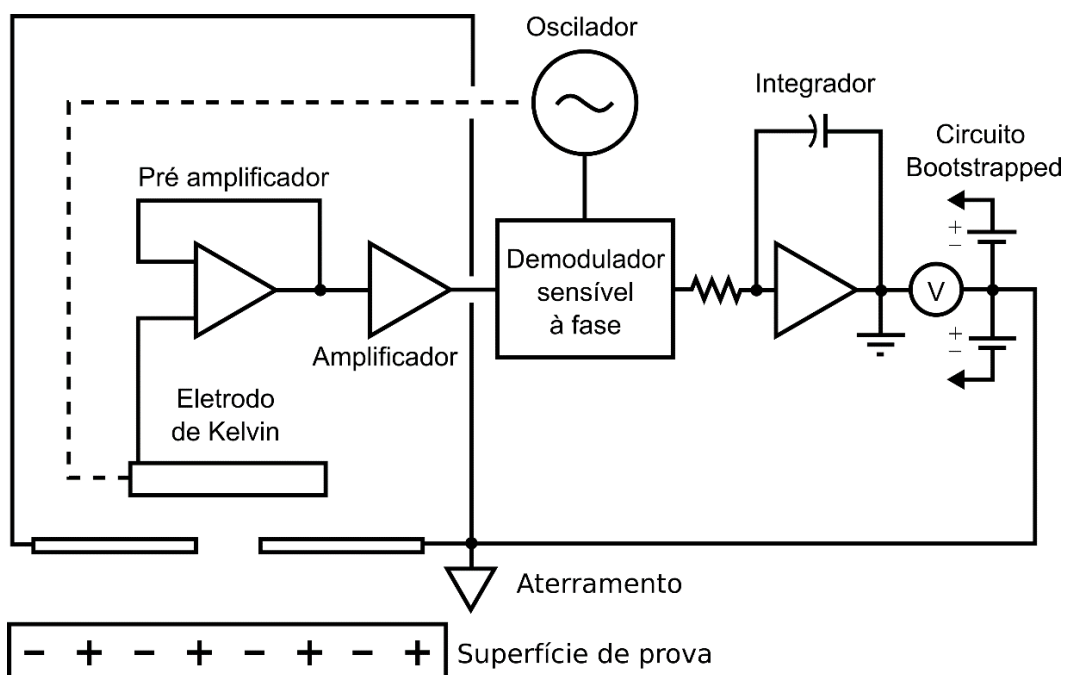
O método utilizado para medir o fluxo de carga entre uma superfície e um eletrodo é o método do capacitor de vibração, também conhecido como método de Kelvin. Com base na corrente elétrica ( $i$ ), definida como a taxa de variação da carga elétrica ( $dQ$ ) em relação ao tempo ( $dt$ ), é possível determinar o fluxo de carga por meio da seguinte equação:

$$i(t) = V \epsilon \epsilon_0 A \frac{d}{dt} \frac{1}{d(t)} \quad (14)$$

Os métodos de vibração utilizam uma técnica de medição de potencial e carga superficial chamada de método da nulidade (NORAS, 2015). Esse método consiste em aplicar uma tensão  $V_1$  ao eletrodo, que pode ser ajustada para fazer a diferença de potencial  $\Delta V$  atingir um valor desejado. Quando  $V_1 = V_2$ , temos  $\Delta V = 0 V$ . Portanto, não haverá fluxo de carga no eletrodo. Analisando a equação 14, podemos observar que sempre que  $i = 0 A$  durante o movimento do eletrodo, seu potencial será igual ao potencial da superfície carregada.

A Figura 12 representa o circuito matriz que constitui um eletrodo de Kelvin, baseado no método de Zisman. O método de Zisman é utilizado em voltímetros eletrostáticos (ESVM<sup>6</sup>) contemporâneos e na microscopia de força Kelvin (KPFM<sup>7</sup>). A diferença está na forma como a compensação da diferença de potencial é determinada: o princípio de operação do ESVM é baseado na anulação da corrente  $i = 0 A$ , enquanto no KPFM, a força que atua no eletrodo é minimizada.

Figura 12 - Circuito matriz do eletrodo de Kelvin baseado no método de Zisman



Fonte: Adaptado de (LORENZETT *et al.*, 2021)

<sup>6</sup> Do inglês, *Electrostatic Voltmeters*

<sup>7</sup> Do inglês, *Kelvin Probe Force Microscopy*

De acordo com Lorenzetti e seus colaboradores, uma faixa adequada de distância de operação para o eletrodo de Kelvin sem que haja perda significativa de precisão na medida é de 2 – 15 mm (LORENZETT *et al.*, 2021).

Além disso, as vantagens da técnica de medição de cargas ou potenciais superficiais utilizando o método de Kelvin são a natureza sem contato, que preserva o estado da superfície testada, e a anulação do campo elétrico entre o eletrodo e a superfície. Dessa forma, a presença do instrumento não perturba a distribuição de carga superficial existente. Ainda, os diversos modelos de eletrodos de Kelvin tem uma alta velocidade de resposta, são fáceis de serem acoplados a sistemas com eixos para se movimentarem sobre a superfície, possuem alta resolução e medem potenciais que podem chegar até  $\pm 3000V$ .

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção são apresentados os materiais, softwares e instrumentos de medida empregados na investigação, detecção e caracterização das cargas eletrostáticas na impressão 3D FDM.

### 4.1 IMPRESSORA, FILAMENTOS E SUBSTRATOS

Os experimentos realizados nessa dissertação foram feitos utilizando uma impressora 3D fechada, modelo S3X da empresa Sethi, localizada na cidade de Campinas. Os polímeros ABS, PLA, PETG e TPU foram obtidos da empresa 3Dlab e o Nylon da empresa F3D. Todos os polímeros estavam na forma de filamentos com 1,75 mm de espessura e ficavam em carretéis posicionados do lado externo da impressora durante a impressão. Esses filamentos passavam por um tubo de PTFE e entravam no hotend, local onde fundem e são extrusados por um bocal metálico de latão de 0,5 mm. Após extrusão, os filamentos são depositados sobre o substrato formando amostras com tamanho definido de 30x30 mm<sup>2</sup>. O controle de temperatura da impressora (substrato e extrusora) é feito através de dois termopares PT-100. Na Figura 13 mostrada abaixo, pode ser vista uma foto real do modelo da impressora usada nesse trabalho.

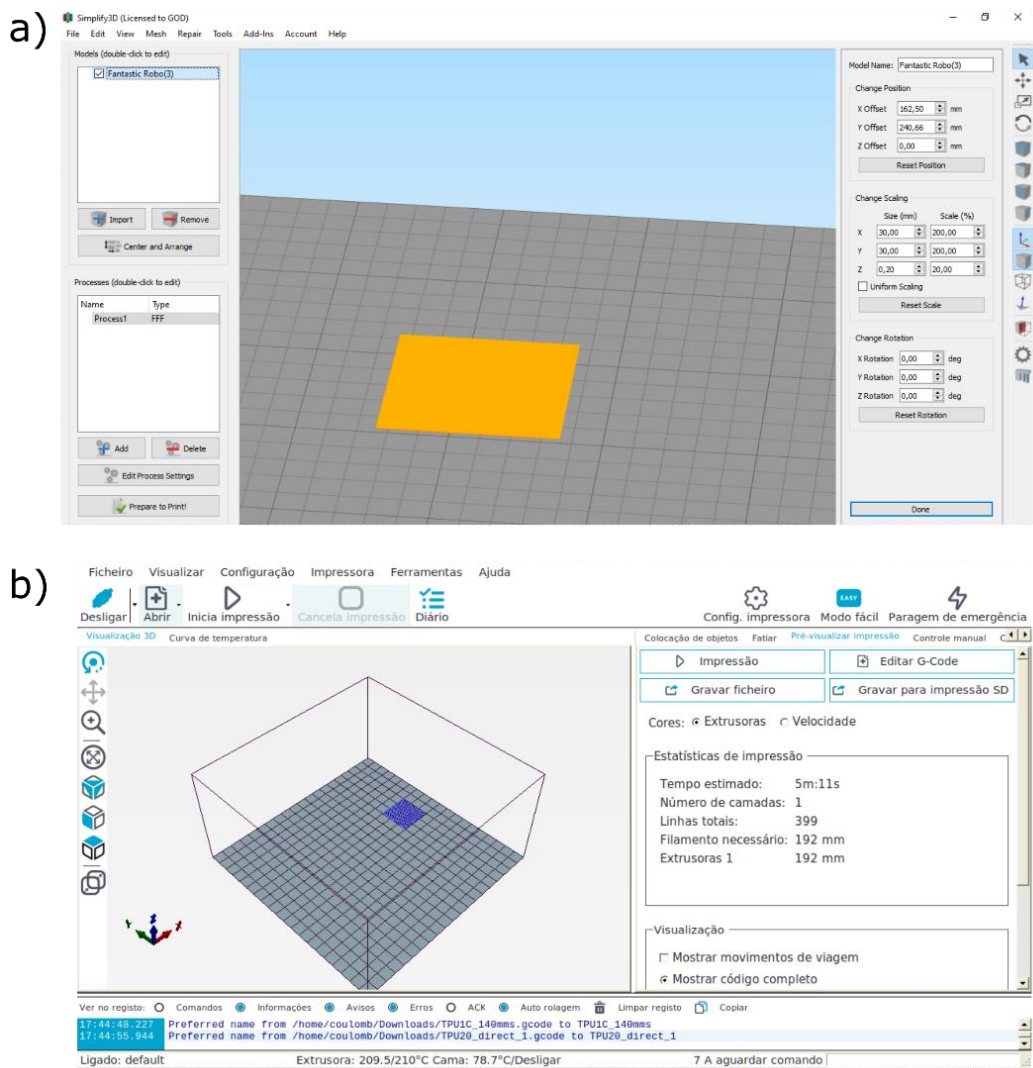
Figura 13 – a) Modelo de impressora 3D Sethi S3X.



Fonte: Retirado de <https://www.sethi3d.com.br/s3x>

A modelagem, desenho das amostras e posterior geração do arquivo GCode foi obtido usando o software Simplify 3D®. Quem controlava e enviava os comandos para a impressora era o software Repetier-Host®. A Figura 14a mostra uma captura de tela do Simplify 3D, e a 14b do Repetier host.

Figura 14 - (a) Captura de tela do fatiador Simplify 3D. (b) Captura de tela do Repetier Host.



Fonte: Elaborado pelo autor

Foram utilizados três tipos de substratos (base onde o polímero é depositado): vidro, aço e PTFE, todos com espessura de 3 mm. O vidro foi selecionado como o substrato padrão para os testes dos parâmetros de impressão, pois além de ser o

substrato utilizado na impressora utilizada nessa dissertação, também é um dos mais comumente empregados em impressoras convencionais.

## 4.2 PARÂMETROS DE IMPRESSÃO

Os parâmetros de impressão, incluindo direção de impressão, velocidade de impressão, temperatura do substrato e temperatura de extrusão, foram testados para verificar a influência no padrão e eletrização das cargas. A tabela abaixo mostra os parâmetros de impressão padrões e suas variações testadas nesse trabalho.

Tabela 2 - Parâmetros de impressão padrão e as variações. Em todos os testes, um dos parâmetros era variado enquanto os demais se mantinham fixos.

	<b>Substratos</b>	<b>Direção de impressão</b>	<b>Velocidade de impressão (mm/s)</b>	<b>Temperatura de extrusão (°C)</b>	<b>Temperatura do substrato (°C)</b>	<b>Número de camadas</b>
<b>Padrão</b>	Vidro	Diagonal	80	Padrão de cada filamento	Temperatura ambiente	1
<b>Variações</b>	Aço, PTFE	Concêntrica, Vertical	20, 140	+10, -10	Padrão de cada filamento, +10	2,3,4

A direção de impressão padrão foi definida como diagonal, enquanto as direções concêntrica e vertical foram testadas alternativamente. Aqui, vale o destaque



de que o tempo de impressão para ambas as direções foi o mesmo. Ainda, a velocidade padrão foi de 80 mm/s, mas foram feitas medidas com 20 mm/s e 140 mm/s, velocidade mínima e máxima de operação da impressora.

Foram também realizadas variações nas temperaturas de extrusão, com -10 °C e +10 °C em relação à temperatura de fusão padrão de cada polímero. Na temperatura do substrato, foram feitas medidas sem aquecimento, ou seja, em temperatura ambiente, com aquecimento padrão para impressão de cada polímero e com um aumento de +10 °C em relação à temperatura padrão. Por fim, outro parâmetro analisado foi o número de camadas. Foi definida a altura de uma camada em 0,2 mm, que é a altura mínima que pode ser impressa e com isso foram feitos experimentos aumentando subsequentemente o número de camadas de 1 até 4 camadas.

#### 4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de realizar os experimentos, os substratos da impressora foram limpos com álcool isopropílico 99,5% (Dinâmica, Brasil) para remover as cargas superficiais residuais. Além disso, o substrato metálico passou por um processo de lixamento e limpeza com acetona para remover a camada de óxido que se forma em decorrência a exposição a umidade. Todos os polímeros utilizados ficavam armazenados em local com baixa umidade e ao abrigo do sol, uma vez que são altamente higroscópicos e se absorverem muita água do ambiente podem degradar e diminuir a qualidade da impressão.

Para os mapeamentos realizados com aquecimento do substrato, o protocolo envolveu aguardar o resfriamento do substrato até atingir 40 °C antes de realizar os mapeamentos. Isso foi necessário devido à limitação do eletrodo, uma vez que as medições são restritas à faixa de temperatura entre 0 °C e 40 °C, temperatura de trabalho do eletrodo.

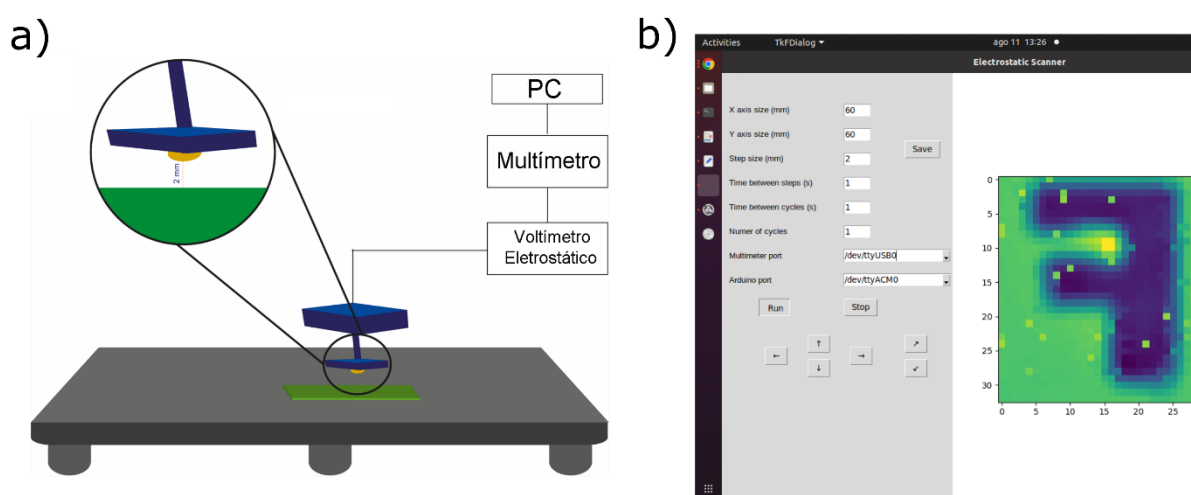
### 4.3.1 Medidas elétricas pós impressão

#### 4.3.1.1 Mapeamentos Eletrostáticos

Para os mapeamentos eletrostáticos feitos após a impressão, foi utilizado o eletrodo de Kelvin sem contato (3250, Trek Inc., EUA) de alta resolução com velocidade de resposta de 3 ms e 6,35 mm de diâmetro. Esse eletrodo estava conectado a um voltímetro Trek 320C que por sua vez estava conectado a um multímetro Victor 86c que enviava os dados através de uma interface RS232 a um software desenvolvido por Yan Araújo, escrito em linguagem python que lia, registrava e plotava os dados em tempo real.

Além disso, o eletrodo ficava acoplado a um braço mecânico, posicionado a uma distância de 2 mm acima do material impresso, conforme recomendação do fabricante, e era capaz movimentar-se tanto verticalmente quanto horizontalmente sobre a superfície, por meio de um microcontrolador Arduino UNO R3. A configuração experimental descrita é apresentada na Figura 15a. Na Figura 15b, há uma captura de tela do software durante um mapeamento eletrostático.

Figura 15 - (a) Setup experimental para mapeamentos eletrostáticos. (b) Captura de tela do software utilizado para os mapeamentos.



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.3.1.2 Medidas de Dissipação

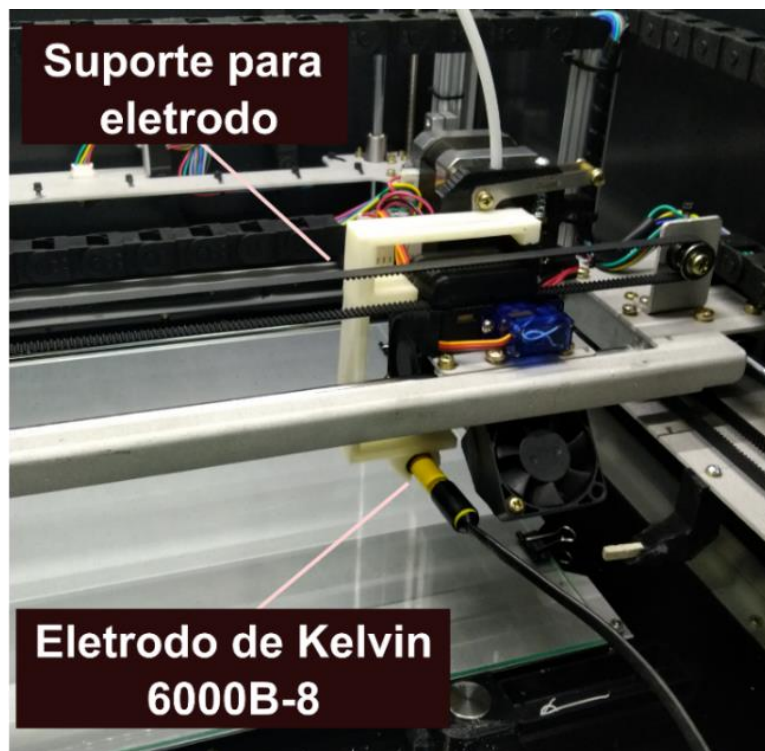
Foram realizadas medidas de dissipação utilizando o eletrodo de Kelvin 3250 posicionado fixamente no ponto mais carregado da amostra. O procedimento experimental adotado foi similar ao dos mapeamentos mencionados anteriormente, com a exceção de que, neste caso, o voltímetro foi conectado a um multímetro digital (DMM, 4020, Tektronix), que realizava quatro medidas por segundo. Os dados obtidos foram registrados através de uma interface RS232 e enviados para um software desenvolvido pelo grupo, que realizava a leitura e a plotagem em tempo real do gráfico correspondente. Todas as medições de dissipação foram conduzidas durante um período de 15 horas, em triplicata, com o propósito de analisar o tempo de meia-vida das cargas nos três substratos: vidro, aço e PTFE. Adicionalmente, no substrato de vidro, a dissipação foi avaliada considerando amostras com uma e quatro camadas.

#### 4.3.2 Medidas elétricas durante a impressão

##### 4.3.2.1 Medidas de potencial elétrico de linhas sobrepostas

Neste experimento, utilizamos um eletrodo de Kelvin (6000-B, Trek Inc., EUA) com alta sensibilidade e velocidade de resposta de 300 ms, possuindo um diâmetro de 1,32 mm. O eletrodo foi conectado a um voltímetro (347, Trek Inc., EUA), capaz de medir potenciais estáticos na faixa de  $\pm 3300$  V. O eletrodo foi fixado na impressora, a uma distância de 5 mm da amostra impressa e 20 mm da extrusora, permitindo a realização do monitoramento segundos após a impressão do material. As linhas impressas tinham uma espessura de 1 mm e altura de 0,2 mm de sendo depositadas camada por camada, sem aquecimento do substrato. O substrato utilizado foi o padrão de vidro. Abaixo é mostrado uma foto do setup experimental destacando o suporte para o eletrodo que foi previamente impresso nessa impressora 3D e o eletrodo de Kelvin.

Figura 16 - Configuração experimental das medidas feitas durante a impressão com o eletrodo acoplado.

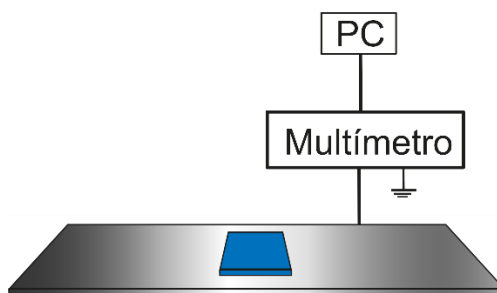


Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.3.2.2 Medidas de potencial elétrico de carregamento em metal e carregamento de capacitor

As medidas foram realizadas utilizando o substrato metálico de aço. Um conector do tipo jacaré foi utilizado para conectar o metal a um dos eletrodos do multímetro digital DMM Tektronix, enquanto o outro eletrodo foi aterrado (Figura 17). Em seguida, utilizando apenas o filamento de Nylon, que foi o que alcançou a maior tensão, carregou-se os capacitores de  $4,7\mu\text{F}$ ,  $10\mu\text{F}$ ,  $100\mu\text{F}$  e  $200\mu\text{F}$ . A Figura abaixo ilustra o setup experimental de carregamento do metal.

Figura 17 - Configuração experimental para medidas de carregamento do substrato metálico durante a impressão.



Fonte: Elaborado pelo autor

### 4.3.3 Controle e mitigação das cargas

#### 4.3.3.1 Eletrização com descarga corona

Para os testes de controle e mitigação de cargas foram utilizadas descargas corona através da utilização de um dispositivo piezoelétrico chamado de pistola ZeroStat<sup>®</sup> (Sigma Aldrich) visto na Figura abaixo. Descargas coronas ocorrem quando um gradiente de campo elétrico ao redor de um objeto atinge um valor e isso resulta na ionização do ar ao redor desse objeto. Assim, quando o gatilho da pistola ZeroStat é pressionado, um cristal piezoelétrico é comprimido, gerando uma diferença de potencial capaz de ionizar o ar com íons positivos. Quando o gatilho é solto, a diferença de potencial gerada é oposta (negativa) e isso ioniza o ar com cargas negativas. Os íons que ionizam o ar são adsorvidos sobre as superfícies tornando-os carregado de forma positiva ou negativa.

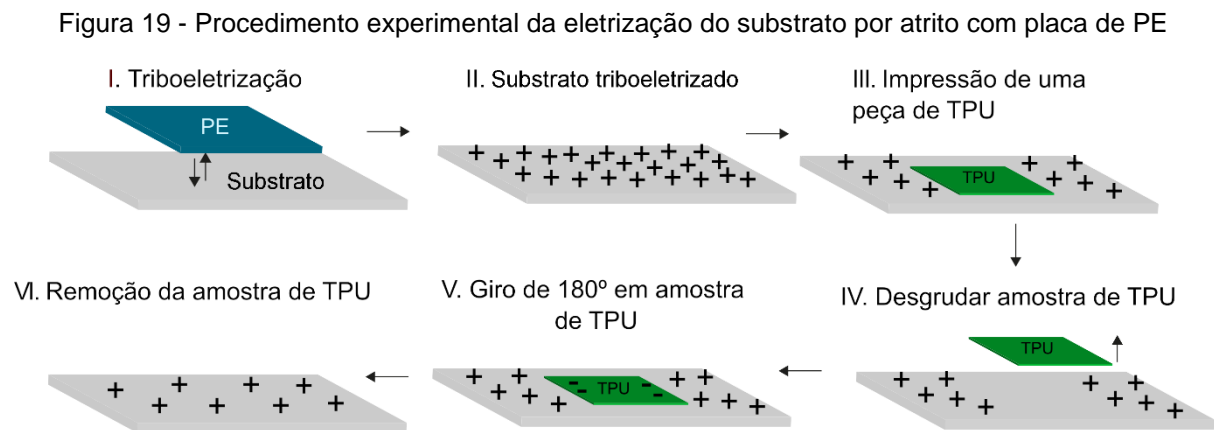
Figura 18 - Pistola antiestática ZeroStat<sup>®</sup>, Sigma Aldrich



Para o experimento de controle das cargas, foram aplicados 5 e 15 disparos positivos no substrato de vidro antes da peça ser impressa em uma distância de 5 cm acima do substrato.

#### 4.3.3.1 Eletrização por atrito com placa de PE

O substrato de vidro e de PTFE foram eletrizados através do contato com uma placa de polietileno (PE). O atrito consistiu em apenas um contato entre o PE e os substratos. Posteriormente foram feitos mapeamentos eletrostáticos de ambos pré impressão, pós-fricção e pós-impressão.

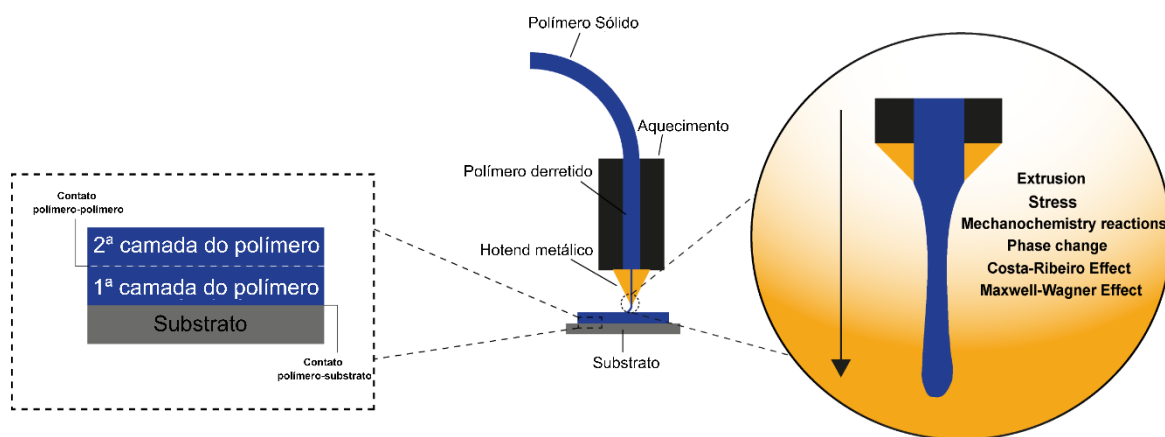


Fonte: Elaborado pelo autor

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante o processo de impressão 3D FDM, se observam os efeitos de eletrização mencionados anteriormente: contato entre materiais iguais, contato entre materiais distintos, gradientes de deformação, extrusão e quebra das cadeias poliméricas, interfaces sólido-líquido e sólido-sólido, transições de fase e processos de fusão e solidificação. Todos esses efeitos contribuem para acúmulo de cargas em materiais. A Figura abaixo é um resumo dos efeitos observados e os possíveis locais onde estes efeitos podem estar acontecendo.

Figura 20 – Ilustração dos mecanismos de eletrização observados durante a impressão 3D.



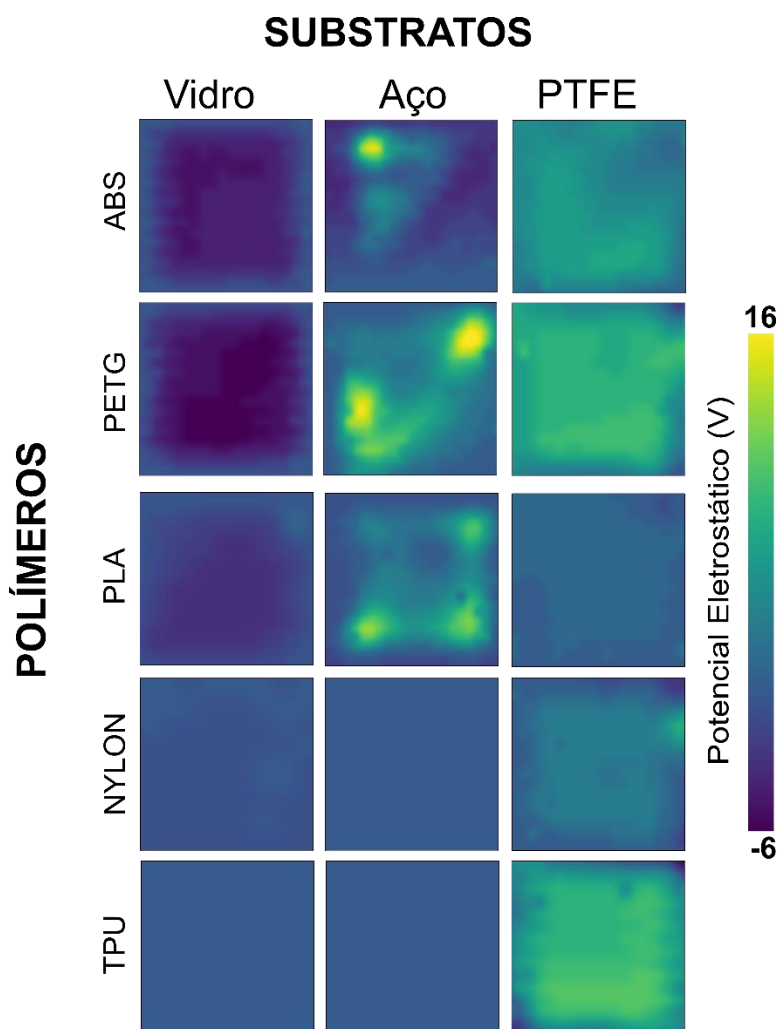
Fonte: Elaborado pelo autor

Abaixo serão mostrados e discutidos os resultados obtidos nessa dissertação. Inicialmente foram feitos experimentos para avaliar a eletrização de peças com apenas uma camada, explorando a eletrização polímero-substrato e o tempo de meia vida das cargas em medidas de estado estacionário. Em seguida, são mostrados resultados referentes a influência de parâmetros de impressão na eletrização. Posteriormente, os resultados mostram o efeito da impressão amostras com mais de uma camada, avaliando a eletrização entre materiais idênticos. Ainda, são mostrados resultados de eletrização medidos durante a impressão com multímetros convencionais de laboratório. Por fim, são mostrados resultados de controle de cargas como forma de tentar minimizar o acúmulo de cargas em objetos impressos.

## 5.1 ELETRIZAÇÃO POLÍMERO-SUBSTRATO

Cinco polímeros distintos foram investigados: ABS, PETG, PLA, Nylon e TPU. As cinco estruturas químicas distintas passam pelo mesmo processo durante a impressão 3D: fusão, extrusão, deposição em substratos e solidificação, gerando cargas elétricas espontaneamente. As cargas elétricas geradas durante este processo provêm de diferentes mecanismos de eletrização associados ao processo de impressão 3D e que, devido à estrutura química particular de cada polímero, são pronunciadas de forma diferente.

Figura 21 - Mapeamentos eletrostáticos dos cinco polímeros (ABS, PETG, PLA, TPU e Nylon) em três substratos distintos: vidro, aço e PTFE.



Os polímeros foram impressos em três substratos com diferentes propriedades físico-químicas: vidro, aço e PTFE (Figura 21). O vidro é um material hidrofílico e um



dos substratos mais utilizados em impressoras 3D comerciais. Segundo relatório da 3D Natives de 2022, das 10 impressoras mais vendidas na Amazon, mais da metade tinha como substrato de impressão o vidro (3D NATIVES, 2022). Já o aço é um substrato metálico, enquanto o PTFE é um polímero altamente hidrofóbico. A escolha por esses três substratos é também em razão a sua posição na série triboelétrica que é bem distinta. Enquanto o vidro está em uma extremidade (mais positiva), PTFE está em outra (mais negativa) e o aço se encontra em uma posição intermediária.

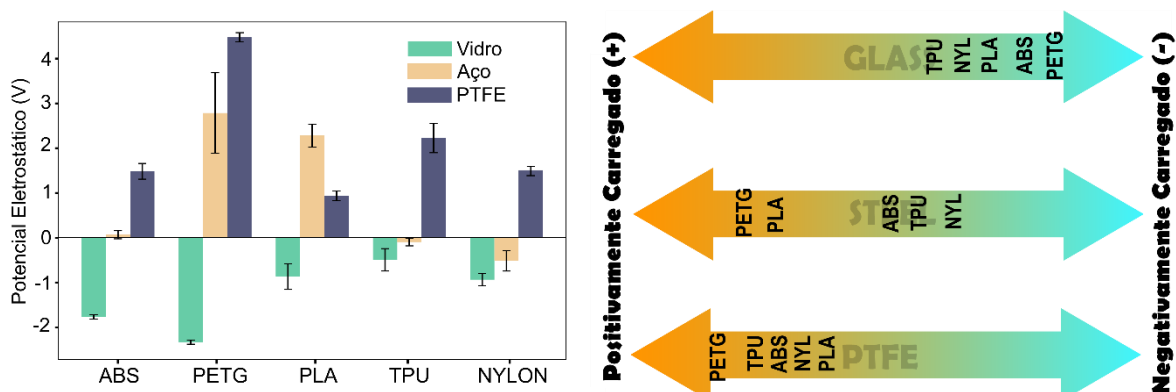
Utilizando um protocolo de mapeamento conduzido imediatamente após a impressão, descrito na seção 4.3.1 com detalhes, algumas observações importantes podem ser feitas: quando impresso em vidro, o polímero ABS apresenta potenciais negativos com uma concentração mais negativa em uma extremidade. O PETG possui potenciais negativos distribuídos homogeneamente pela superfície, enquanto o PLA possui menor magnitude em relação ao ABS e PETG e conta com concentração de cargas mais voltadas para o centro da amostra, com potenciais que chegam em torno de -3 V. No caso do Nylon e do TPU, os mapas mostram uma superfície sem cargas que posteriormente constatou-se ser devido à uma rápida dissipação.

Este comportamento de rápida dissipação das cargas também acontece quando Nylon e TPU são impressos em aço. Para ABS, PETG e PLA, notam-se valores de potenciais positivos com concentrações de carga nas extremidades das amostras. A distribuição de ABS apresenta uma notável concentração de cargas positivas em comparação com o restante do mapa, que permanece neutro. Curiosamente, este ponto de maior concentração coincide com a região de maior concentração de carga observada em mapas de ABS em vidro. Já o PETG, por outro lado, demonstra duas regiões mais positivas do restante da amostra, atingindo potenciais de 16 V. O PLA apresenta três regiões mais positivas, entretanto com magnitude um pouco menor do que PETG e PLA.

No substrato de PTFE há um comportamento similar: todos os polímeros exibem uma carga superficial positiva. Semelhante aos substratos de vidro e aço, certas regiões da amostra impressa em PTFE aparentam estar mais carregada do que outras regiões da amostra. Destacam-se o Nylon e o TPU, pois ao contrário do que acontece quando são impressos nos outros dois substratos, aqui os mapeamentos mostram que as cargas geradas permanecem nos polímeros.

Através dos mapeamentos, são obtidas as médias de cada pixel, que aqui foi chamado de potencial médio ( $V_{med}$ ) (Figura 22a). O gráfico de  $V_{med}$  mostra que o PETG é o polímero que mais gera cargas quando impresso em diferentes substratos. Outro ponto importante é que no vidro todos polímeros possuem  $V_{med}$  positivo, enquanto no PTFE todos possuem um  $V_{med}$  negativo. Mesmo polímeros cujo mapeamento eletrostático não é tão claro devido à rápida dissipação de cargas, o  $V_{med}$  exibido às vezes é maior do que polímeros cujo mapeamento é bem claro, como é o caso do Nylon impresso em aço quando comparado com o ABS impresso em aço.

Figura 22 - Potencial médio obtido através dos mapeamentos e série triboelétrica representando as tendências de eletrificação de cinco polímeros em três substratos diferentes.

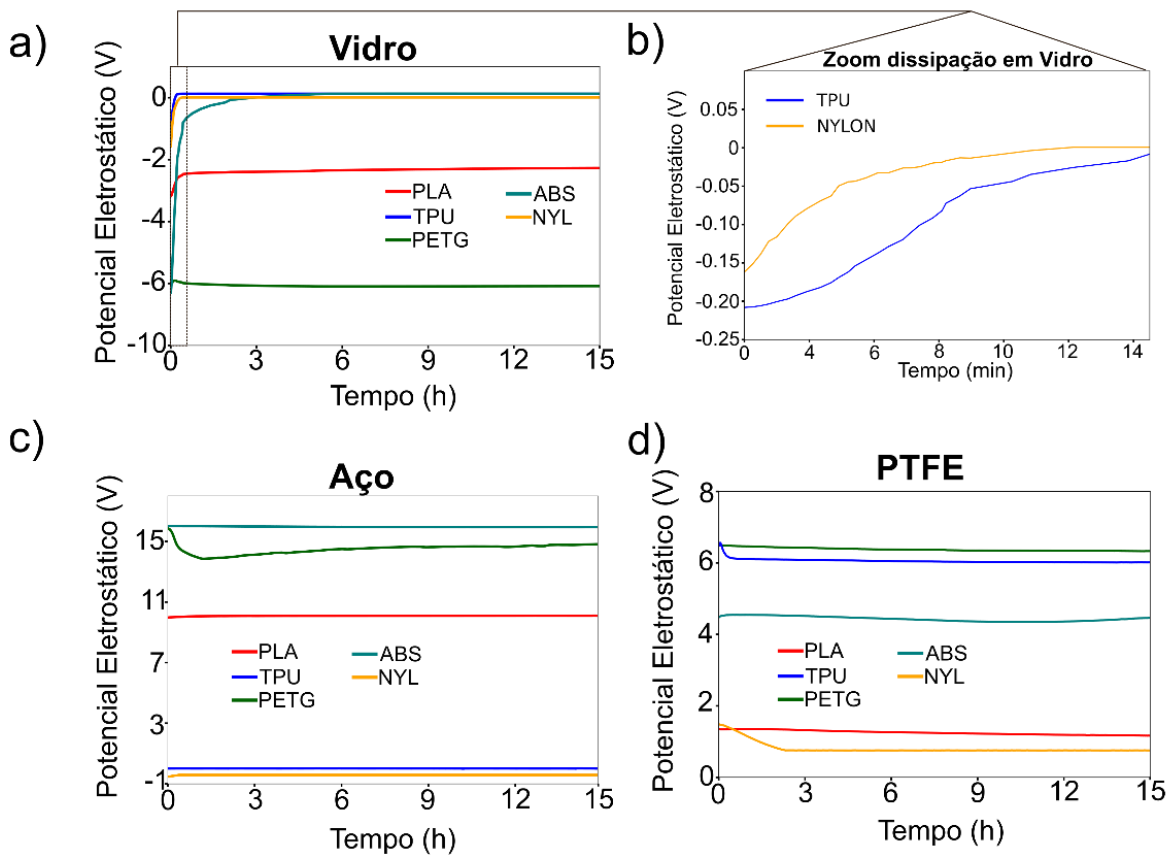


Em seguida, a partir dos valores de  $V_{med}$  foi construída uma série triboelétrica dos polímeros para cada substrato (Figura 22b). Essa série triboelétrica mostra características importantes das quais pode se destacar a de que todos os polímeros impressos em vidro apresentam carga negativa. Esse resultado vai de acordo com as séries triboelétricas mais simples, que são qualitativas e uma quantitativa proposta recentemente pelo grupo de Wang (LIU, DI *et al.*, 2022; ZOU *et al.*, 2019), uma vez que o vidro é um material que ao ser atritado quase sempre fica carregado positivamente. Em concordância, o PTFE apresenta o mesmo comportamento, mostrando que todos os polímeros depositados nele, apresentam uma carga superficial positiva, tal como mostra a série triboelétrica dos materiais.

Esses resultados mostram que o contato entre o polímero e o substrato durante a impressão é o que rege o acúmulo de cargas nas amostras. A diferença dos valores entre os polímeros se dá pelas diferenças na estrutura química e a presença de grupos funcionais laterais na cadeia polimérica. A presença de grupos com maior capacidade

de doação ou retirada de elétrons durante a eletrização por contato (EC), foi objeto de estudo de Li e colaboradores (LI, SHUYAO *et al.*, 2020). Nesse estudo, os pesquisadores observaram que polímeros com grupos  $\text{CH}_3$  tinham uma capacidade de doação de elétrons maior do que os polímeros com grupos  $\text{OH}$  e  $\text{F}$  que eram fortemente retiradores de elétrons. Por isso, durante a EC, polímeros com  $\text{CH}_3$  tenderiam a ficar carregados positivamente enquanto que polímeros com grupos  $\text{OH}$  e  $\text{F}$  tenderiam a ficar carregados negativamente. Isso explica porque o PETG que contém o grupo  $\text{OH}$  em sua estrutura é fortemente carregado negativamente quando depositado em vidro e aço e carregado positivamente quando impresso em PTFE, cuja polímero contém átomos de  $\text{F}$ . Já o PLA também contém o grupo  $\text{OH}$ , mas não é carregado negativamente tanto quanto o PETG por conta do outro grupo lateral da sua estrutura que é o grupo  $\text{CH}_3$ .

Figura 23. Gráficos de dissipação em repouso da região mais eletrizada das amostras para cada substrato.



As cargas geradas nos polímeros são fortemente dependentes do substrato sobre o qual são depositadas e o tempo que permanecem depende da interação substrato-polímero. A meia-vida é um parâmetro importante para determinar quanto tempo a carga permanece no material e quais efeitos estão associados à velocidade de dissipação (BURGO, THIAGO AUGUSTO DE LIMA *et al.*, 2011). Com o eletrodo fixado no ponto mais eletrizado da amostra, foi investigado o tempo de meia vida das amostras nos três substratos através de medidas de dissipação de 15 horas (Figura 23).

Impressos em vidro, após 15h, PETG e PLA tiveram uma pequena queda do valor de potencial na primeira hora, mas que estabilizou, mostrando que os portadores de carga permanecem no material. Para ABS, o potencial inicial tem uma magnitude relativamente alta que é completamente dissipado após 3h. Já TPU e Nylon apresentaram uma dissipação extremamente rápida (Figura 23b). Isso explica porque os mapeamentos para TPU e Nylon no substrato de vidro são praticamente neutros.

A análise de dissipação em aço mostra uma alta estabilidade do ABS e PLA, já que praticamente não há alterações em relação aos valores de potencial inicial. Enquanto isso, PETG decai em torno de 2 V nas primeiras horas, mas carrega 1 V até finalmente estabilizar. TPU e Nylon apresentam o mesmo comportamento em aço. TPU não altera em nenhum momento seus valores, enquanto Nylon tem uma rápida dissipação no início da medida.

Já no PTFE, nenhum dos polímeros dissipa completamente as suas cargas. ABS, PETG e PLA mantêm seus valores iniciais não tendo nenhuma modificação ao longo das 15 horas. TPU e Nylon, diferentemente dos substratos anteriores, não tem uma dissipação tão rápida, e embora o Nylon tenha uma queda nas primeiras horas, o seu potencial permanece na amostra, demonstrando uma estabilização. Isso mostra que a dissipação das cargas pode ser controlada apenas pela mudança do substrato ao qual as amostras são impressas.

## 5.2 A INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE IMPRESSÃO

Utilizando vidro como substrato padrão, foram avaliados os efeitos da direção de impressão, velocidade de impressão, temperatura do substrato e temperatura de extrusão. Muitos estudos da literatura já investigaram a influência dos parâmetros de

impressão em peças impressas por FDM avaliando principalmente a relação dos parâmetros com propriedades mecânicas. Por exemplo, Khorsravani e seus colaboradores observaram que peças de PLA impressas nas normas da ASTM<sup>8</sup> em uma direção vertical eram mais fortes do que quando impressas na diagonal. (KHOSRAVANI *et al.*, 2022). Além disso, observaram que uma velocidade de impressão mais baixa favorecia a rigidez e a elasticidade das peças.

Em um outro estudo, Dinesh comparou a resistência a tração de peças de ABS e de PLA impressas na diagonal, onde observou que o PLA tem melhor resistência à tração do que o ABS, mas que uma mescla PLA-ABS melhora a resistência. (DHINESH *et al.*, 2021). Já Valean observou o efeito do número de camadas em relação ao módulo de Young e a resistência a tração. Os resultados mostraram que à medida que o número de camadas aumenta, o módulo de Young e a resistência à tração diminuem (VĂLEAN *et al.*, 2020) . Todos esses exemplos mostram que as propriedades mecânicas são fortemente afetadas pelos parâmetros de impressão. Futuramente pretende se investigar se há uma relação desses testes mecânicos com a eletrização das peças.

### 5.2.1 Direção de impressão

A direção em que a amostra é impressa influencia o padrão de eletrização e observamos isso através de mapeamentos de potencial em peças impressas em um padrão diagonal, concêntrico e vertical.

A primeira observação é de que há uma diferença bastante significativa no padrão dos mapas com relação a direção de impressão. A Figura 24a mostra que quando ABS, PLA e PETG são impressos na direção concêntrica, parece haver uma dependência da estrutura em que a peça é impressa com o padrão do mapa. A diferença entre os três polímeros fica por conta do PETG que possui no centro da amostra uma distribuição negativa, enquanto que no entorno é visto uma região mais neutra e com pontos de carga até positivos. Em contrapartida, ABS e PLA apresentam no centro da amostra, um potencial menor do que no resto da amostra. Esse resultado

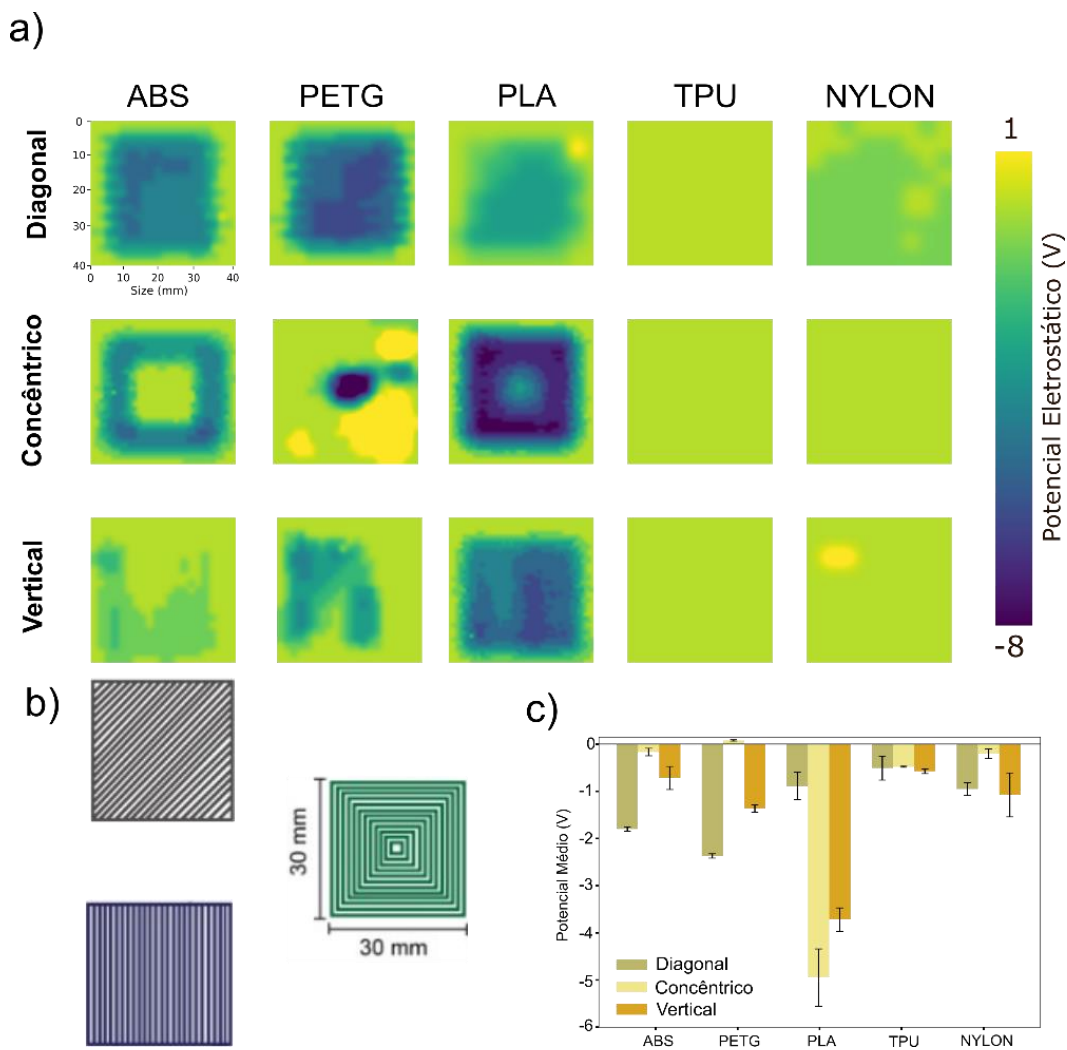
---

<sup>8</sup> Do inglês, *American Society for Testing and Materials*

é intrigante, uma vez que a região central é o local onde a impressão é finalizada, e deveria ser onde tivesse um acúmulo maior de cargas em decorrência ao tempo de dissipação.

Para o sentido de impressão de peças na vertical também pode se chegar à observação de que há uma certa dependência do padrão com a direção escolhida. Os mapas mostram certos pontos de acúmulo de concentração de cargas negativas que para ABS e PETG se dá na região onde é a parte inicial da impressão, enquanto para PLA esse acúmulo é na região mais central. A Figura 24b mostra como são as peças reais impressas na direção diagonal, concêntrica e vertical.

Figura 24 - (a) Mapeamentos eletrostáticos das direções de impressão. (b) Ilustração das peças impressas. (c) Potencial médio obtido a partir dos mapeamentos.



Adicionalmente, a Figura 24c mostra o gráfico de potencial médio retirado dos mapas. Nota-se que com exceção do PLA, a direção diagonal é a que apresenta os maiores valores de potencial médio. Isso porque se olharmos para os mapas, veremos que a direção diagonal apresenta uma distribuição ao longo de toda a superfície. Analisando o PLA, a direção concêntrica é a que apresenta um potencial médio mais elevado, chegando a -5 V. Esse valor médio é também o mais alto dentre todas as direções e polímeros testados.

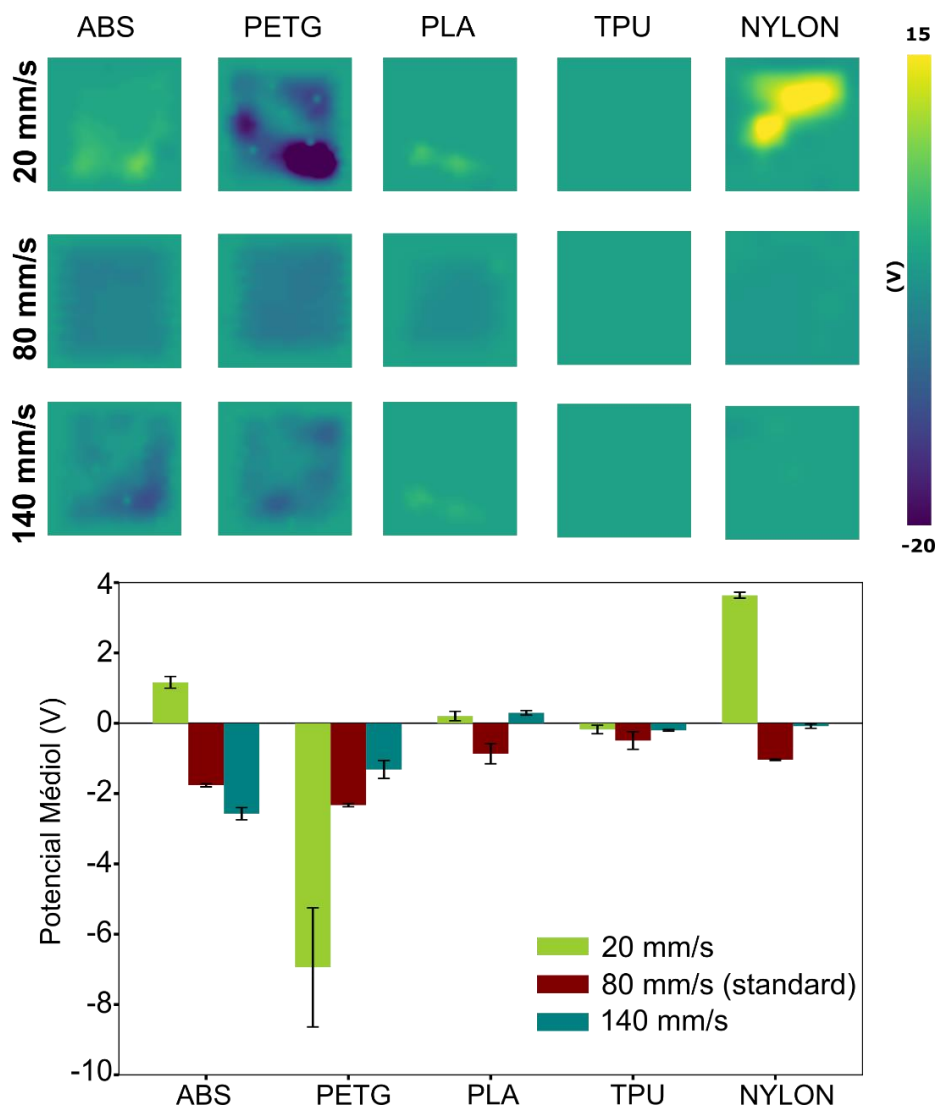
### **5.2.2 Velocidade de impressão**

Variando a velocidade em 20 mm/s, 80 mm/s (padrão) e 140 mm/s, observamos comportamentos bem distintos entre todos os polímeros (Figura 25). Pra começar, em 20 mm/s, o ABS tem uma distribuição positiva. Quando a velocidade aumenta, o padrão de cargas fica cada vez mais negativo. O oposto acontece para PETG. Em 20 mm/s a superfície do PETG apresenta pontos bem negativos e a magnitude da eletrização diminui à medida que a velocidade de impressão aumenta. Já no PLA, a superfície a 20 mm/s e 140 mm/s é ligeiramente positiva, enquanto a 80 mm/s é negativa por toda a superfície.

Todos esses diferentes comportamentos indicam que não há um comportamento padrão. Nesse caso, aqui pode estar acontecendo um pronunciamento mais evidente de reações mecanoquímicas. Essas reações alteram a distribuição e o sinal da carga porque a velocidade aos quais as cadeias poliméricas são quebradas durante a extrusão é diferente. Como a estrutura de cada polímero é única, a mudança na velocidade acaba ocasionando a formação de diferentes espécies radicalares.

Além disso, no caso do PETG e do Nylon, uma menor velocidade aponta uma maior eletrização, indicando que o tempo de contato entre o polímero e o substrato é fundamental para a formação de cargas. Ainda em relação ao Nylon, sabe-se que em 80 mm/s o mapa apresenta esse perfil devido à rápida dissipação que já foi tratada anteriormente. Sendo assim, pode se especular que apenas a mudança na velocidade fornece indícios de alterações na taxa de dissipação.

Figura 25 - Mapeamentos eletrostáticos e potencial médio das amostras impressas em diferentes velocidades.



### 5.2.3 Temperatura de extrusão

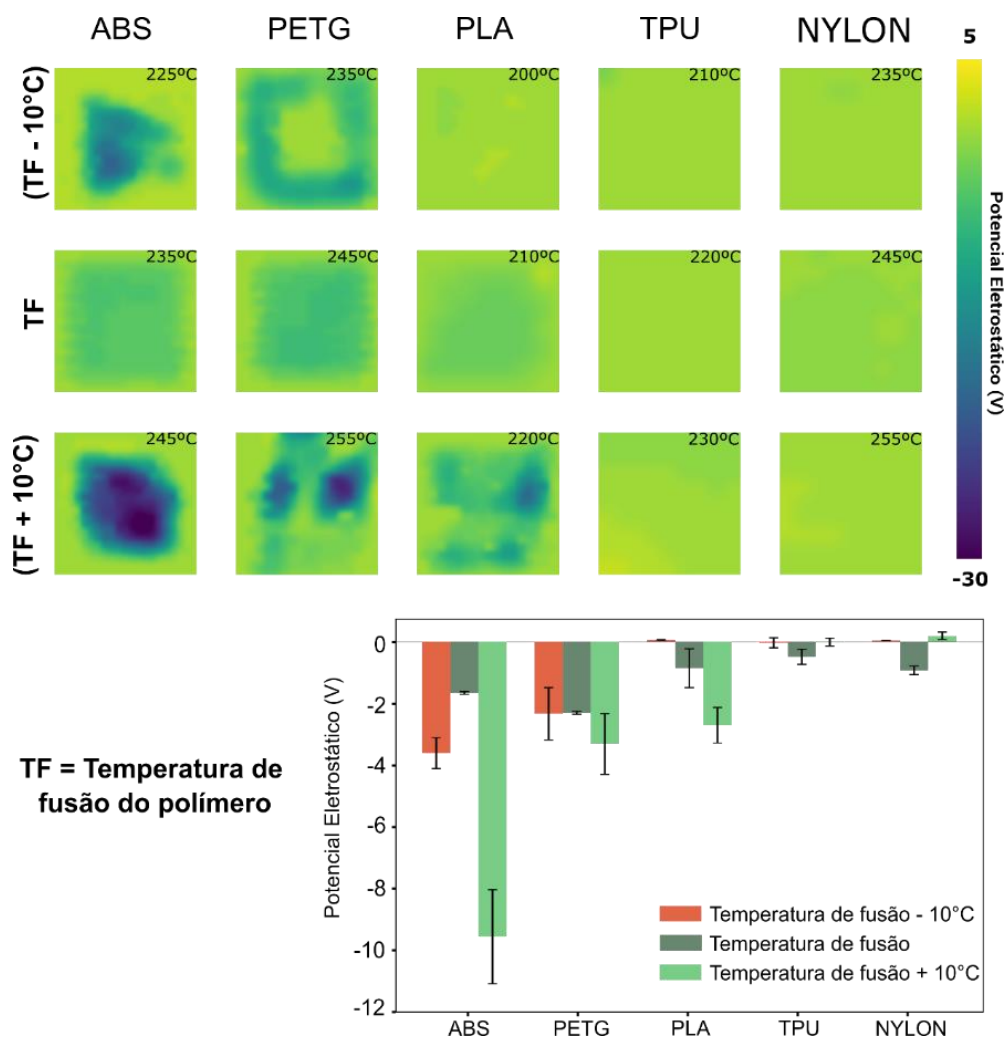
A alteração da temperatura de extrusão do polímero também se mostrou um fator importante para a eletrização das peças (Figura 26). Variando os valores da temperatura de fusão (TF) em +10°C/ -10°C da temperatura padrão de cada polímero, há alguns pontos a considerar: a maior taxa de eletrização para ABS, PETG e PLA é sempre em  $TF+10^{\circ}C$ , o que indica que, nesse caso, quando o polímero está numa fase mais líquida, o gradiente de deformação que ocorre durante a deposição do polímero é maior, favorecendo efeitos flexoelétricos. Além disso, a demora um pouco



maior para solidificação pode evidenciar uma contribuição maior do efeito Costa-Ribeiro, uma vez segundo a lei das intensidades, a intensidade da corrente produzida será proporcional à taxa de tempo da mudança de fase.

De forma intrigante, a eletrização mais baixa para ABS e PETG não é  $TF-10^{\circ}C$  como se esperaria, mas sim na temperatura padrão, a intermediária. Para PLA quando a temperatura é diminuída em  $-10^{\circ}C$ , o mapeamento do potencial é praticamente neutro e o  $V_{med}$  é bem próximo de 0, isso porque a temperatura pode não ser suficiente para haver uma transição de fase adequada e, conseqüentemente, uma eletrização.

Figura 26 - Mapeamentos eletrostáticos das peças impressas com diferentes temperaturas de extrusão e o gráfico de potencial médio.

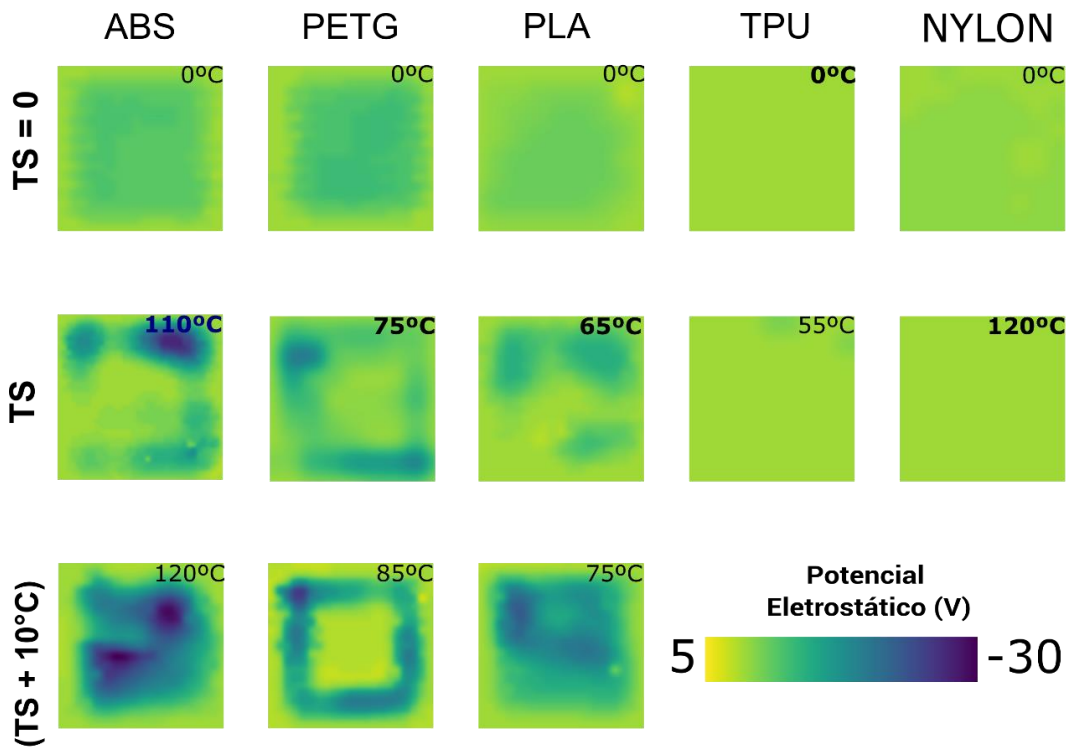


No caso de TPU e Nylon, uma variação maior e menor na temperatura de fusão, acarreta em peças não eletrizadas.

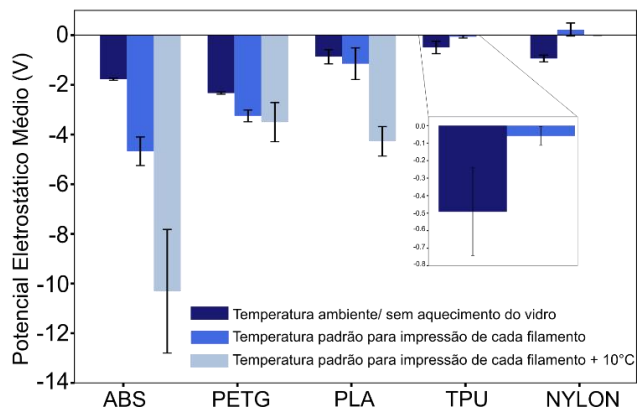
## 5.2.4 Temperatura do substrato

A temperatura do substrato onde o polímero é depositado influencia na eletrização das peças (Figura 27). Aqui, ABS, PETG e PLA apresentam comportamento similar para as variações propostas. Para Nylon, a temperatura padrão do substrato é a máxima temperatura de operação da impressora por isso não é possível um acréscimo de 10° C. Para TPU, a recomendação do fabricante é que quando impresso não seja necessário o uso do aquecimento do substrato, sendo a temperatura ambiente, a sua temperatura padrão.

Figura 27 - Mapeamentos eletrostáticos de peças impressas com diferentes temperaturas do substrato de vidro e o gráfico de potencial médio



TS = Temperatura padrão do substrato para impressão de cada filamento



Nos casos de ABS, PETG e PLA, quando a peça é impressa sem aquecimento do substrato, há uma distribuição de cargas homogênea em torno da superfície. Quando há o aquecimento do substrato na temperatura padrão para cada filamento, há um aumento substancial no potencial e uma distribuição de cargas que tem concentrações nas extremidades. Porém, em  $TS+10^{\circ} C$ , a eletrização continua aumentando. Esse aumento da eletrização em função da temperatura também é observado através de um aumento quase linear no gráfico de  $V_{med}$ .

Esse resultado indica que a temperatura do substrato desempenha um papel crucial na eletrização das peças e que o aumento da temperatura contribui para a eletrização. Isso vai de acordo com Li e seus colaboradores que dizem que o acúmulo de cargas em dielétricos é altamente afetado por fatores como a temperatura (LI, GUOCHANG *et al.*, 2019). Assim, nós podemos supor que uma temperatura mais alta pode estar associada a uma maior mobilidade dos portadores de carga de modo que as cargas se difundem com maior velocidade do bulk para a superfície, onde são medidas e detectadas.

Ainda, a maior taxa de eletrização para ABS pode estar relacionada ao fato de que a temperatura de aquecimento do substrato é bem maior do que para PETG e PLA o que segundo Lin e seus colaboradores pode ocasionar num carregamento por transferência de elétrons devido ao efeito de emissão termiônica, no qual os elétrons são termicamente excitados e transferidos de uma superfície mais quente para uma mais fria (LIN *et al.*, 2019), o que explica porque o ABS fica tão mais carregado.

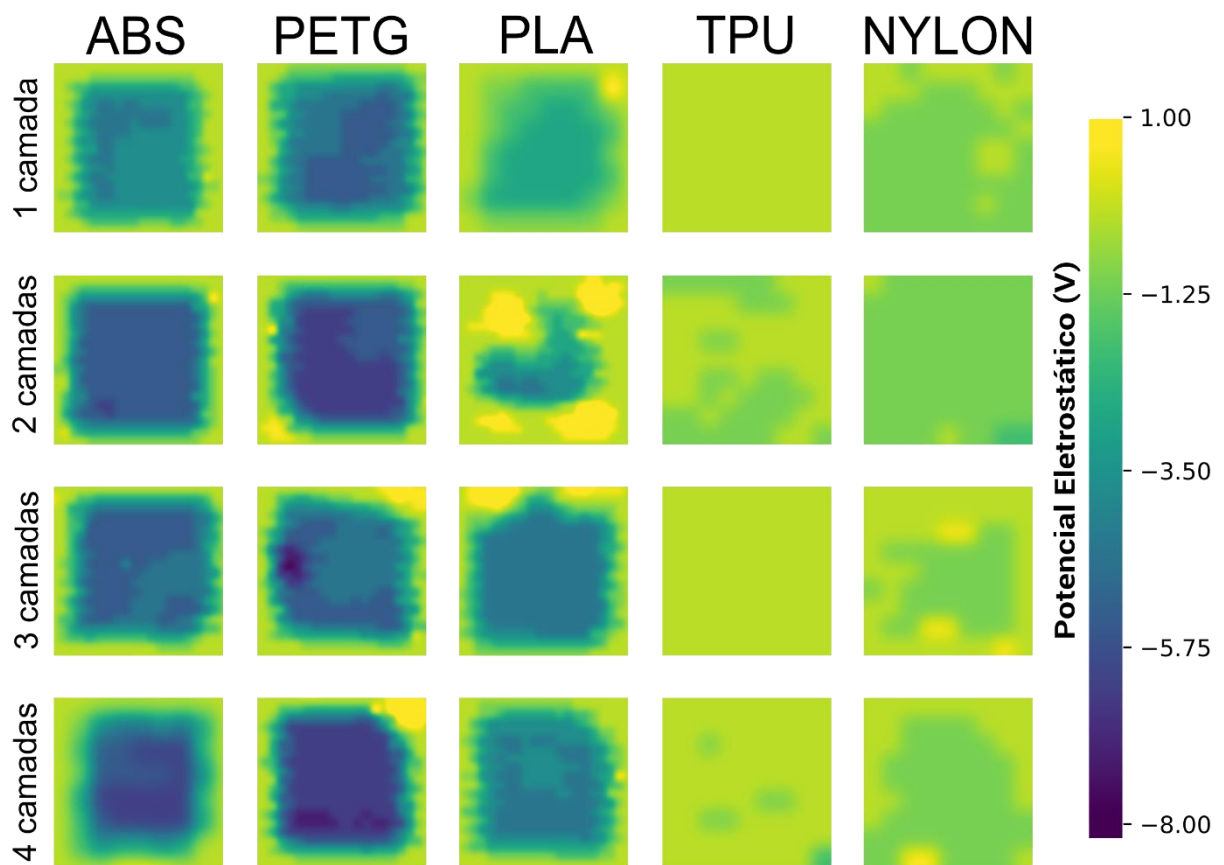
Para Nylon e TPU, um comportamento oposto aos demais polímeros é observado. O não aquecimento do substrato favorece uma eletrização negativa nos polímeros. Quando há o aquecimento do substrato, os resultados mostram uma diminuição na eletrização que pode estar associada a uma maior dissipação das cargas em virtude da temperatura.

### 5.3 ELETRIZAÇÃO POLÍMERO-POLÍMERO

A influência do número de camadas também foi investigada. Analisamos a distribuição das cargas quando mais camadas fossem impressas para entender qual seria o efeito de uma camada sobre a outra na eletrização.

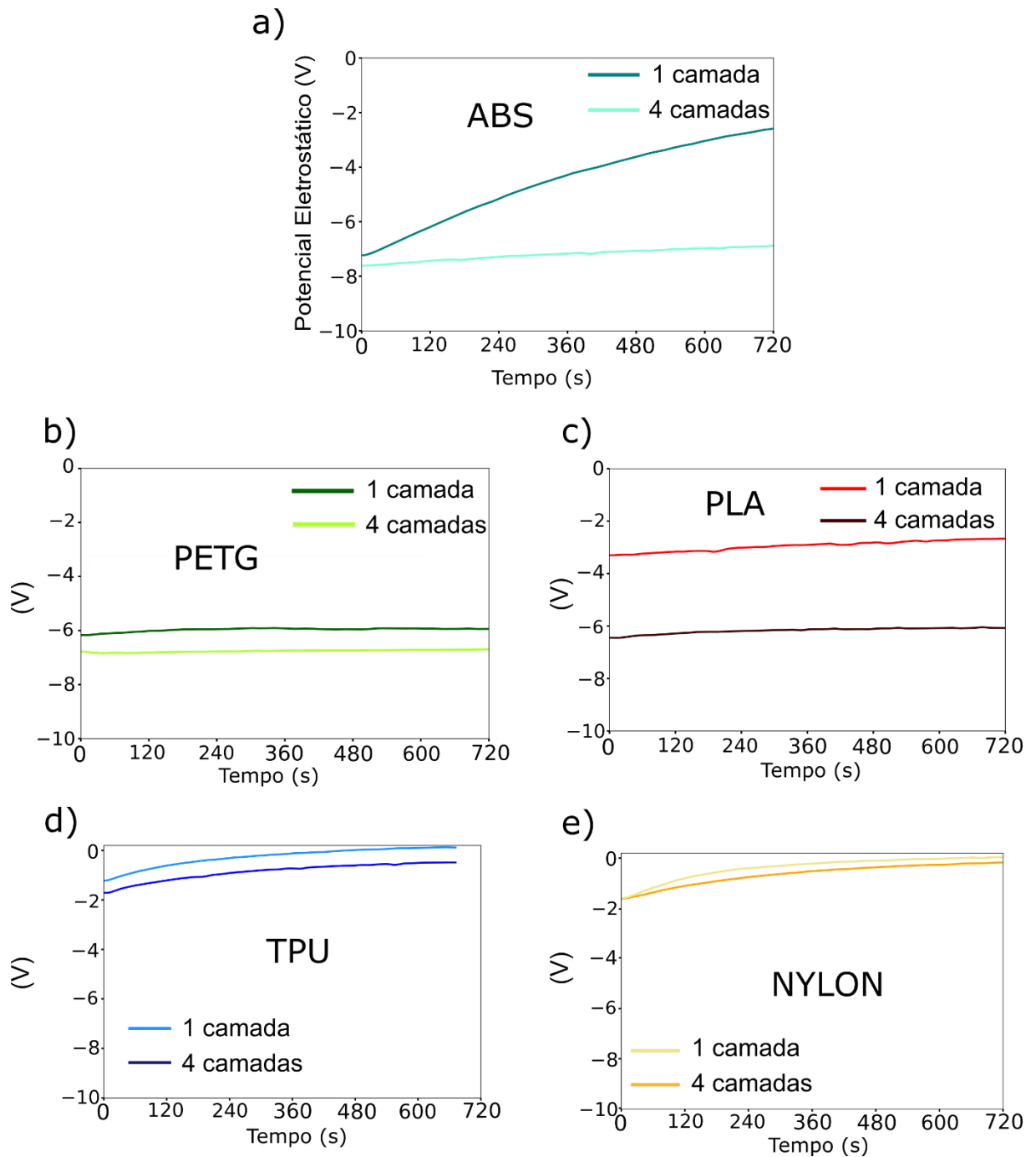
Acrescentando até quatro camadas, observamos alguns comportamentos similares para os polímeros (Figura 28). No caso de ABS e PETG há um importante diferença entre a primeira camada e a segunda. Nesse caso, o potencial fica mais negativo e a distribuição aparenta ficar mais homogênea pela superfície. A terceira e a quarta camada não apresentam tantas diferenças com relação a segunda, e a terceira camada até diminui a magnitude das cargas. Isso pode ser indicativo de uma deseletrificação em camadas superiores de polímeros, como já foi relatado em estudos anteriores por SIEK e colaboradores (SIEK *et al.*, 2018). Para o PLA, a segunda camada tem a particularidade de apresentar potenciais positivos nas extremidades. Já a terceira e quarta camada de PLA seguem o mesmo padrão de ABS e PETG com cargas homogeneamente por toda a superfície. Em razão a rápida dissipação já reportada para TPU e Nylon, os mapas aparentam poucas mudanças, com o aparecimento de algumas regiões mais negativas em regiões centrais.

Figura 28 - Mapeamentos eletrostáticos de peças impressas com 1, 2, 3 e 4 camadas.



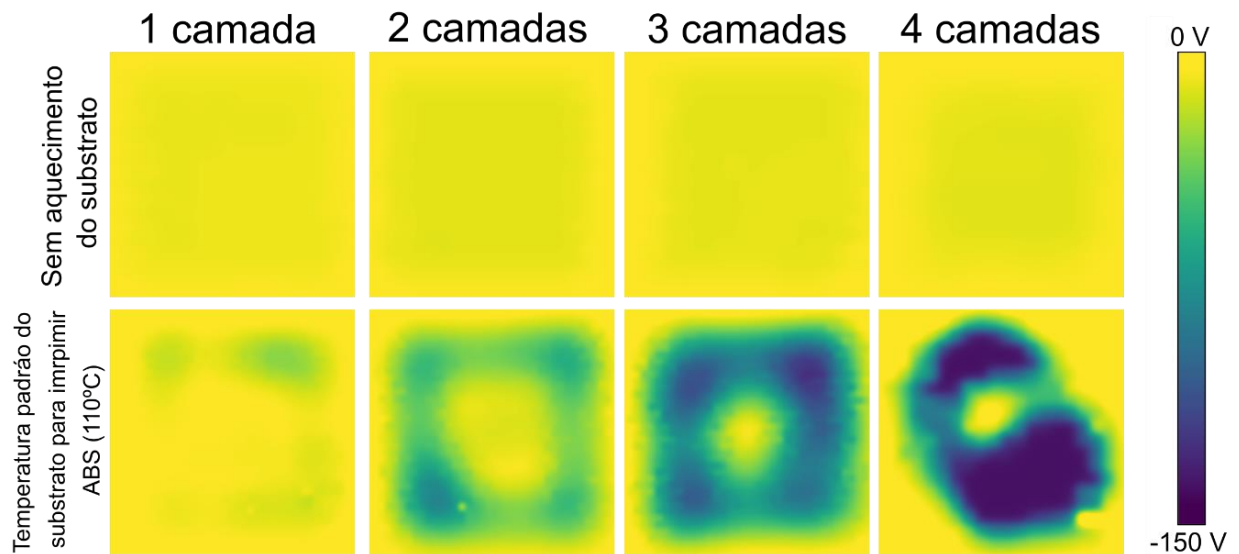
Assim, foi analisado o tempo de vida de amostras com uma e quatro camadas (Figura 29) em que os resultados mostram que com 4 camadas a dissipação é mais lenta do que com uma camada. Isso deve-se pelo aprisionamento das cargas que ocorre nas cadeias poliméricas quando sobrepostas dificultando a dissipação das cargas uma vez que há um entrelaçamento das cadeias.

Figura 29 - Gráficos de dissipação comparando 1 e 4 camadas.



Ainda, sabendo do papel fundamental do aquecimento do substrato na eletrização das peças, foram feitos experimentos com aquecimento do substrato da impressão de 1,2,3 e 4 camadas. A Figura 30 mostra uma comparação das quatro camadas de ABS impressas sem e com o aquecimento do substrato.

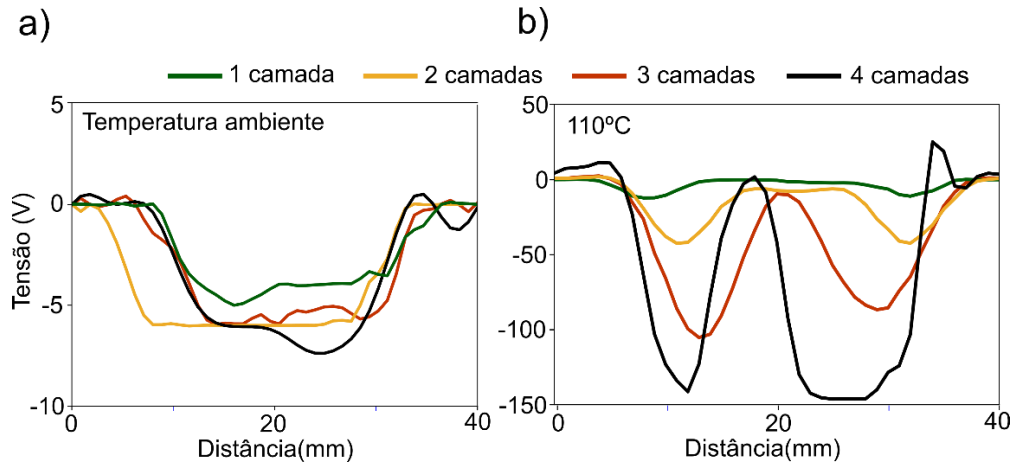
Figura 30 - Comparação dos mapeamentos com peças de 1 a 4 camadas de ABS impressos com e sem aquecimento do substrato.



Através da Figura, observa-se que apenas com o aquecimento do substrato, quando aumenta o número de camadas, o potencial eletrostático vai ficando mais negativo, chegando a -150 V na quarta camada. Nesse caso, podemos afirmar que a eletrização por camadas com aquecimento do substrato é um processo que acumula ainda mais cargas. Além disso, do ponto de vista dos parâmetros de impressão, essa é a configuração que mais eletriza.

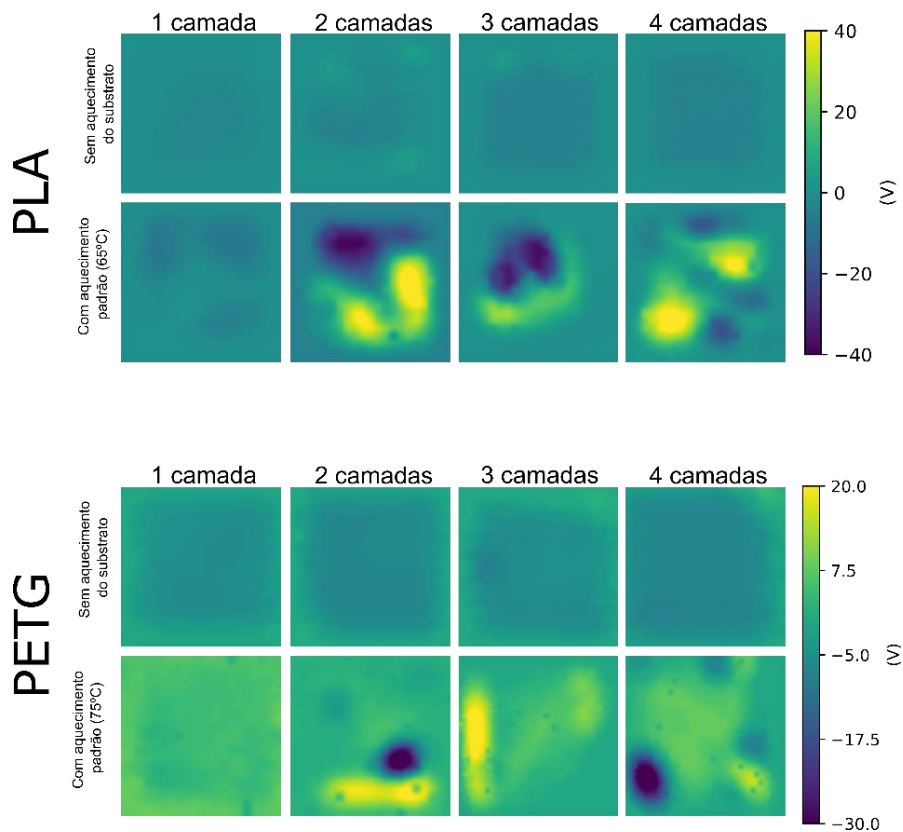
A comparação entre as peças de ABS com e sem aquecimento do substrato também pode ser vista nos gráficos de perfis de linha. Enquanto que, sem o aquecimento do substrato, a distribuição de cargas de ABS apresenta uma homogeneidade representada por somente um pico negativo, quando há o aquecimento, dois picos bem negativos sempre são observados.

Figura 31 - Perfis de linhas traçados na diagonal para comparar a) as quatro camadas impressas sem aquecimento do substrato e b) as quatro camadas impressas com aquecimento.



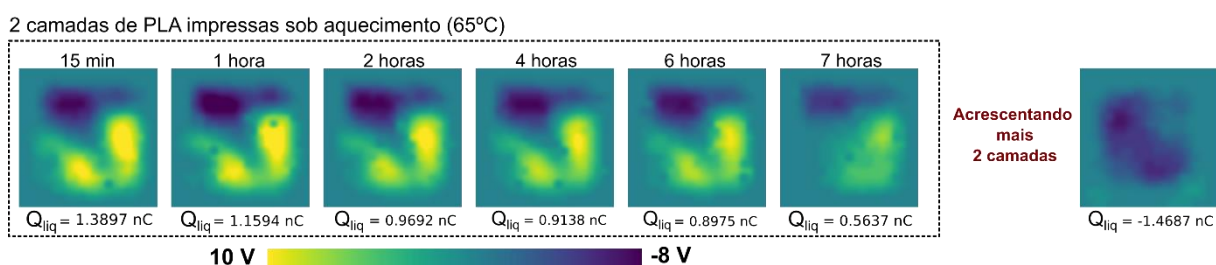
Esse resultado de quatro camadas impressas sob aquecimento do substrato também foi observado para PETG e PLA. Embora o resultado demonstre que a magnitude das cargas não seja tão alta quanto acontece para o ABS, o efeito de uma alta eletrização também é mostrado.

Figura 32 - Comparação dos mapeamentos com peças de 1 a 4 camadas de PLA e PETG impressos com e sem temperatura do substrato



Outra forma de avaliar a eletrização polímero-polímero foi feita através de um experimento de investigação do acúmulo de cargas em função do tempo. O resultado é apresentado na Figura 33. Primeiramente, duas camadas de PLA foram impressas com aquecimento de substrato. Posteriormente, foram feitos ciclos de mapeamento monitorando ao longo do tempo. Após 7 horas, o substrato foi novamente aquecido e foram impressas mais duas camadas sobre as duas que já estavam ali, totalizando quatro camadas.

Figura 33 - Experimentos de aumento e decaimento de carga apresentando 2 camadas de PLA impressas sobre 2 camadas previamente impressas. Todos os mapas eletrostáticos são dimensionados em 40 mm x 40 mm e cada camada tem 0,2 mm de espessura.



O que se pode observar é que inicialmente uma amostra de PLA com duas camadas, impressa sob aquecimento do substrato, tem domínios negativos e positivos em sua superfície. Esses domínios vão sendo lentamente dissipados, o que pode ser comprovado pelos valores calculados de carga líquida. Quando são impressas mais duas camadas, o que se observa é um mapeamento negativo, mudando totalmente o perfil. Esse resultado é bastante interessante, uma vez que ele apresenta o oposto do encontrado com quatro camadas impressas diretamente, mostrado na Figura 32 que mostra cargas positivas e negativas em quatro camadas.

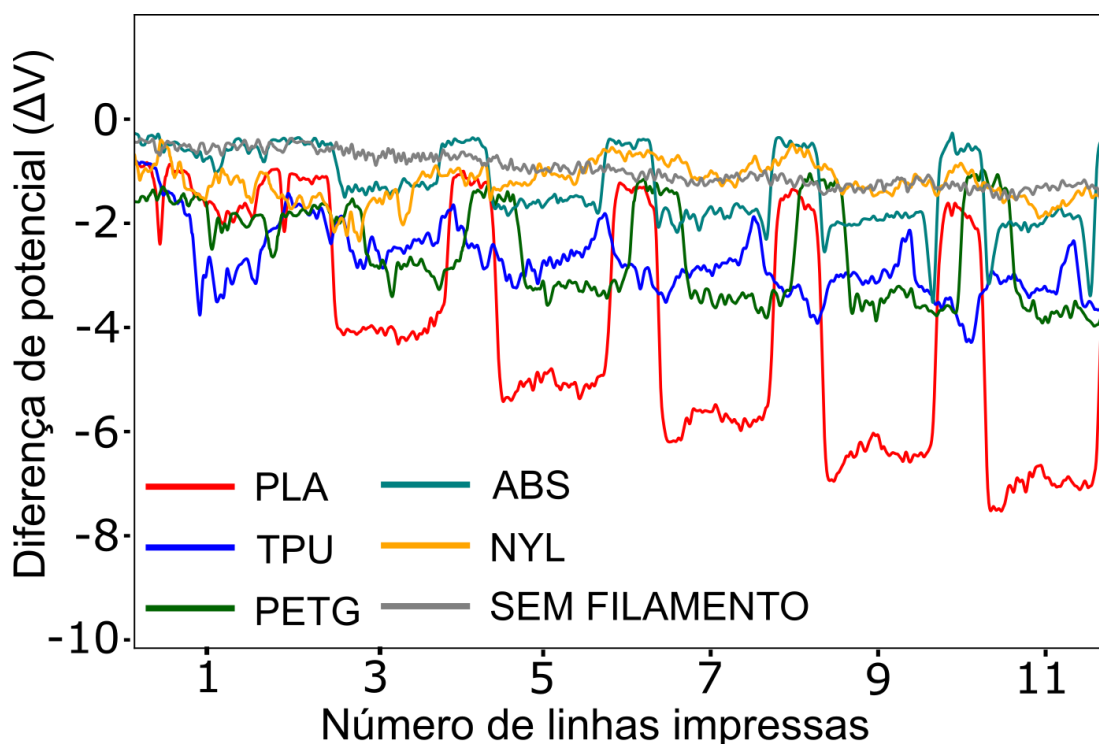
A grande diferença entre esses dois experimentos, além do procedimento, é que nesse caso as duas camadas impressas posteriormente, são depositadas sobre um polímero que está dissipando suas cargas por muitas horas, que estruturalmente já está bem estabilizado e que está sob um certo estado de equilíbrio com uma baixa entropia. Quando há o aquecimento do substrato para impressão de mais duas camadas, essas cadeias sofrem uma perturbação, aumentando a entropia e por consequência emaranhando as cadeias, alterando a mobilidade dos portadores de carga, resultando nesse mapeamento com padrão bem diferente do anterior.



## 5.5 ELETRIZAÇÃO DURANTE A IMPRESSÃO

Medidas foram realizadas durante a impressão de linhas para investigar o surgimento de cargas eletrostáticas durante o processo (Figura 34). Os perfis de linha observados no gráfico, revelam que as amostras ficam eletrizadas durante a impressão, com a eletrização aumentando à medida que o número de linhas sobrepostas aumenta. Esta observação sugere um acúmulo de cargas em função do aumento das camadas, o que é consistente com os resultados dos mapas pós-impressão. Além disso, um aumento no número de camadas pode levar a uma estabilização da eletrização, como observado nos casos dos polímeros ABS e PETG. No caso do TPU, a camada inicial exibiu uma resposta elétrica positiva que alterou para uma resposta negativa nas camadas subsequentes. Nylon demonstrou um grau menor de eletrização, o que também vai de acordo com os resultados dos mapeamentos.

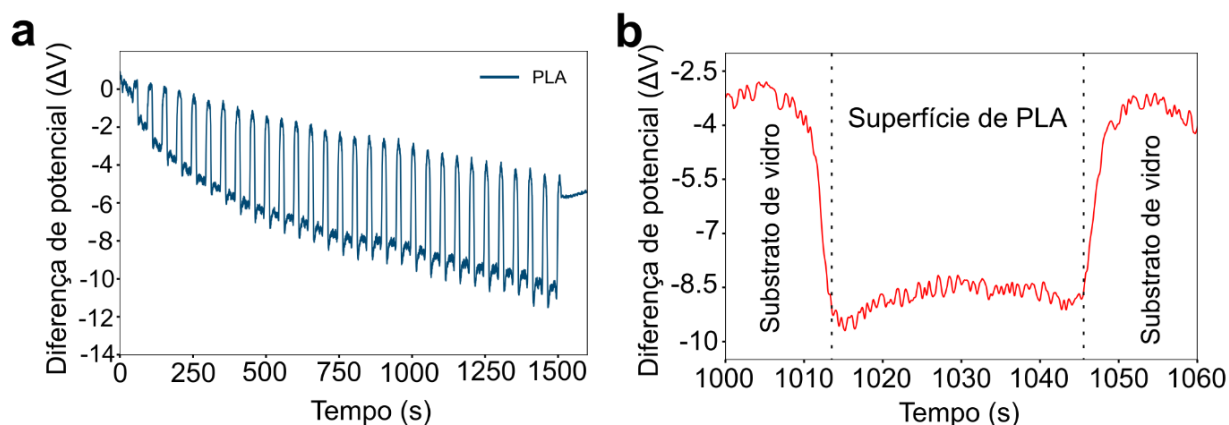
Figura 34 - Gráfico do potencial durante a impressão de linhas sobrepostas normalizados (excluindo -20V do motor da impressora ligado)



Ainda, o PLA demonstrou uma eletrização cumulativa durante a impressão, de modo que até 60 linhas sobrepostas puderam ser impressas (Figura 35), resultando em uma diferença de potencial de -11 V sem atingir um estado de estabilização. Esse

acúmulo de linhas demonstra uma interação altamente pronunciada entre o PLA e o substrato de vidro, possibilitando a criação de impressões multicamadas sem despreendimento do polímero do substrato, diferentemente do comportamento apresentado pelos demais polímeros testados.

Figura 35 – (a) Visualização de 60 linhas de PLA impressas sobrepostas. (b) Zoom que mostra a diferença quando o eletrodo mede a superfície de vidro e a superfície de PLA

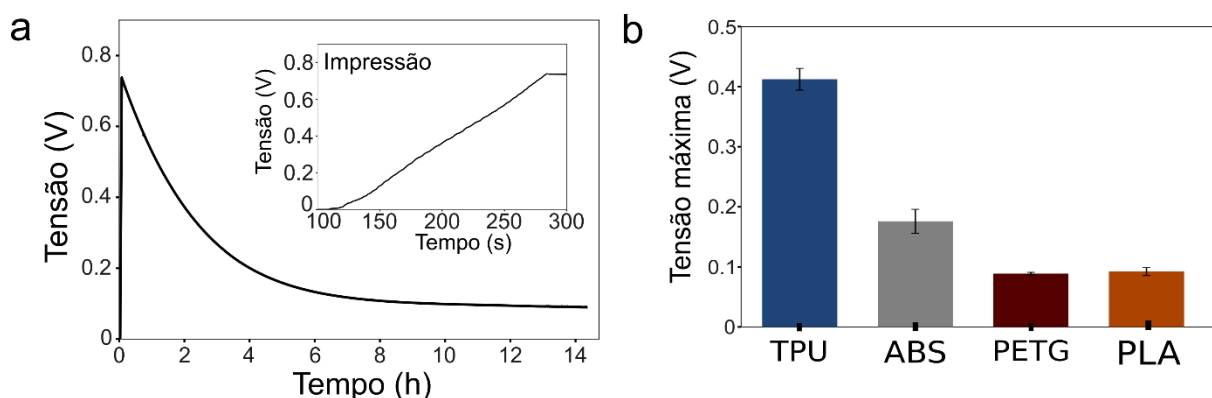


### 5.5.1 Carregamento do substrato metálico

Para investigar melhor a eletrização que ocorre durante a impressão, os polímeros foram posteriormente impressos em uma superfície metálica, que também apresentou eletrização durante o processo de impressão 3D. Ao contrário do *setup* anterior, o foco aqui estava no carregamento do substrato durante a impressão (Figura 36a). Os resultados demonstraram que, de fato, através de curvas de tensão que se iniciam no início da impressão da amostra e se estabilizam após a conclusão, existe uma eletrização durante o processo que contribui fortemente para os mapeamentos eletrostáticos pós-impressão. Além disso, a Figura 36 mostra a tensão durante a impressão do TPU, bem como o decaimento em função do tempo.

Para outros polímeros, a Figura 36b mostra a tensão máxima durante os ciclos de carga do metal e o desvio padrão. Nota-se que o Nylon não está presente nesse gráfico, uma vez que não foi possível fazer a medida nesse *setup* pois ele extrapola os limites de medição do multímetro. Para resolver isso, foi utilizado capacitores que serão mostrados mais à frente.

Figura 36 - (a) Carregamento do substrato metálico pela impressão de uma peça de TPU e monitoramento da dissipação do potencial (b) Valores médios e desvio padrão da tensão máxima durante o carregamento de metal para TPU, ABS, PETG e PLA.



Considerando a eletrização do substrato metálico durante a impressão, foram variados os parâmetros de impressão a fim de investigar a influência no carregamento durante a impressão de amostras de TPU. A escolha pelo TPU deve-se a testes preliminares que mostraram uma maior aderência do polímero no metal. Observou-se que a variação do tamanho da amostra revelou que amostras menores apresentavam um menor carregamento. Assim, a tensão máxima depende do tamanho da amostra (Figura 37a), destacando que o tempo de contato entre os materiais é um fator de controle para o carregamento do metal.

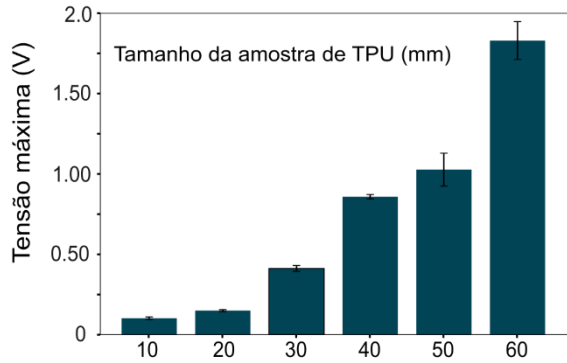
As amostras de TPU impressas em velocidades mais baixas apresentaram maiores níveis de eletrização (Figura 37b), pois o processo de deposição demorou mais tempo, resultando em um aumento do tempo de contato entre o polímero e o substrato metálico. Neste contexto, foi observada uma diferença de 0,2 V entre a velocidade mais baixa (20 mm/s) e a velocidade mais alta (60 mm/s) testada.

Além disso, tanto a temperatura do substrato metálico quanto do processo de extrusão foi variada, produzindo resultados significativos no carregamento do substrato (Figura 37c e 37d). O aumento da temperatura do substrato metálico levou a uma maior eletrização. Em relação à temperatura de extrusão, a temperatura padrão resultou no maior nível de eletrização.

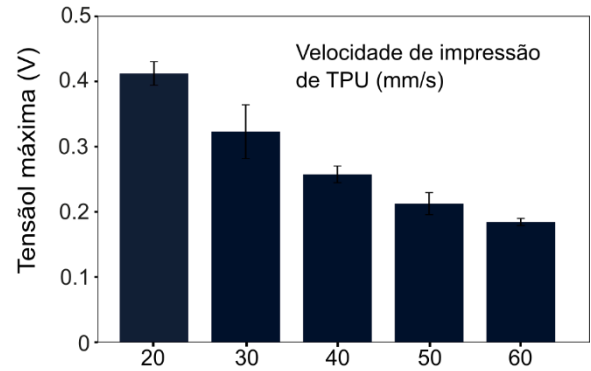
Figura 37 - A influência dos parâmetros de impressão na impressão de TPU ao carregar o substrato metálico. Média e desvio padrão da tensão máxima em (a) tamanhos de amostra variados, (b)

diversas velocidades de impressão, (c) diferentes temperaturas de extrusão, (d) diferentes temperaturas do metal.

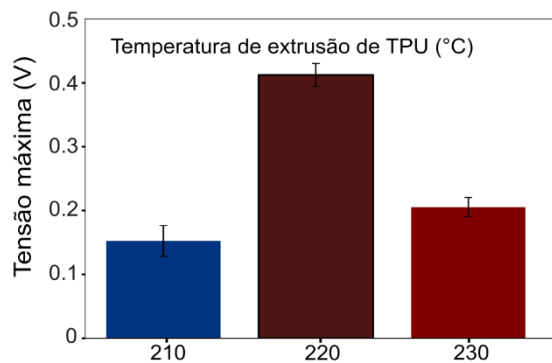
a)



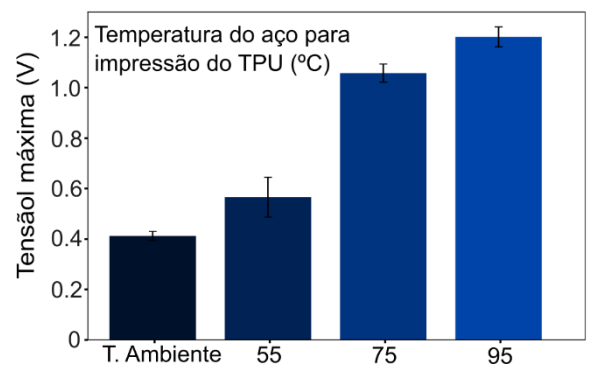
b)



c)



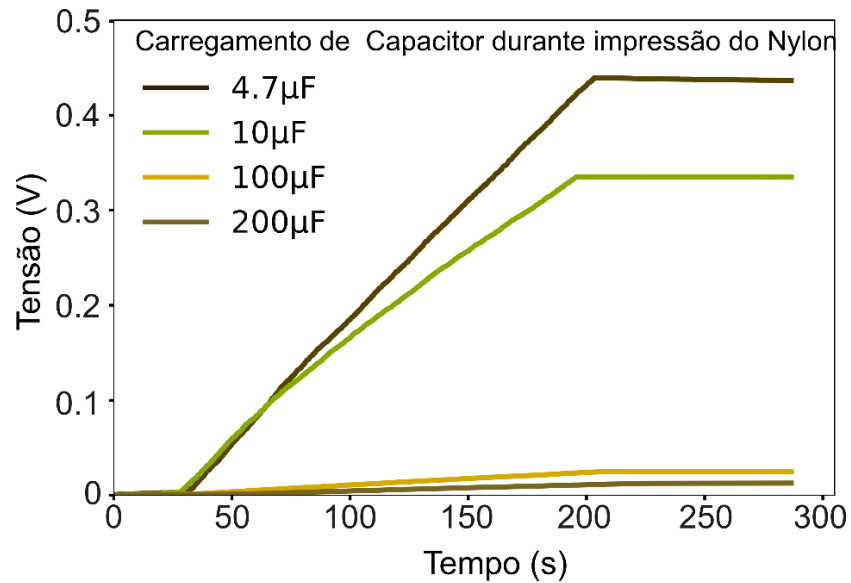
d)



Por fim, ao carregar o metal por meio da impressão dos polímeros, foi possível carregar diversos capacitores utilizando Nylon. A escolha pelo Nylon se deve ao fato de o polímero apresentar os maiores valores de tensão nas medições convencionais de tal forma que nosso equipamento de medição não conseguia medir em um circuito de carregamento sem capacitor, como foram feitos com os outros polímeros (limite de 2V no multímetro Tektronix DMM para alterar a impedância).

Fazendo um paralelo com os mapeamentos de potencial, é interessante notar que o Nylon tem uma dissipação muito rápida quando impresso no substrato metálico, mas é o polímero que mais carrega o substrato metálico durante a impressão.

Figura 38 - Carregamento do capacitor durante a impressão de amostras de Nylon.

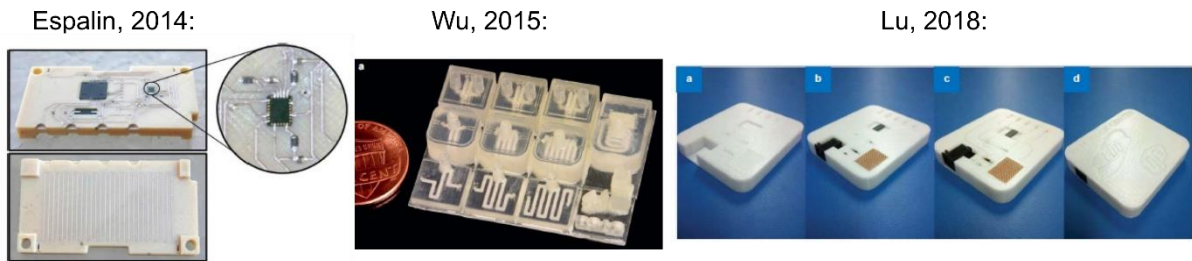


## 5.6 É POSSÍVEL CONTROLAR E MITIGAR ESSAS CARGAS?

A partir da caracterização da eletrização em peças impressas em 3D, foram realizados testes para mitigação e controle destas cargas geradas. Como mencionado no início desta dissertação, a presença de cargas eletrostáticas em materiais pode muitas vezes causar enormes danos, como explosões ou danos a equipamentos eletrônicos. Em impressão 3D se observa cada vez mais o uso da tecnologia para fabricação de circuitos eletrônicos (ESPALIN *et al.*, 2014) (WU *et al.*, 2015) (LU; LAN; LIU, 2018) e isso pode vir a causar problemas se esses circuitos já tiverem uma carga intrínseca. A Figura abaixo mostra circuitos eletrônicos impressos em 3D observados em três trabalhos da literatura científica.

Figura 39 - Circuitos eletrônicos impressos pela tecnologia de impressão 3D FDM. No primeiro caso o filamento utilizado é o ULTEM 9085 (feito de polieterimida). No segundo caso, uma imagem óptica mostrando componentes microeletrônicos fabricados usando o processo de impressão 3D. E no

terceiro caso, o procedimento de fabricação de sensor capacitivo totalmente encapsulado com impressão 3D utilizando como filamento o policarbonato.

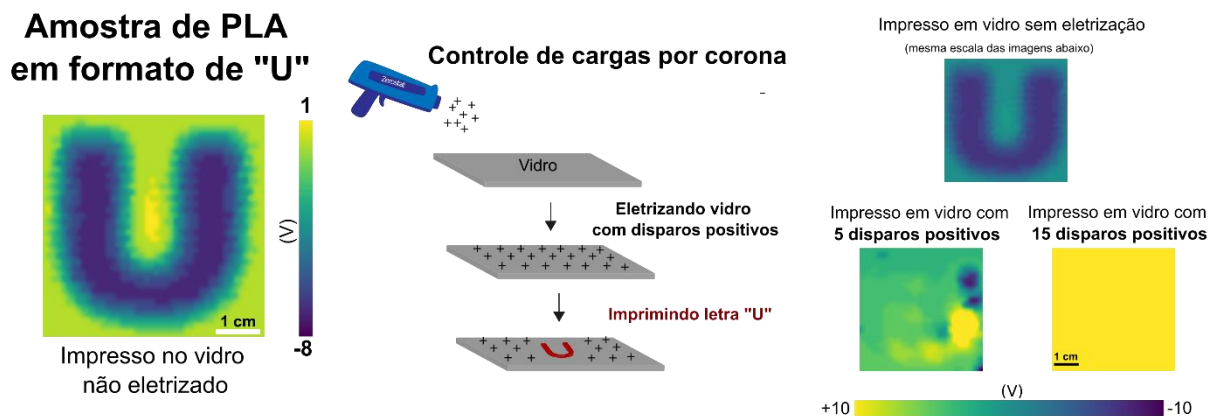


Fonte: adaptado de ESPALIN *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2015; LU; LAN; LIU, 2018

### 5.6.1 Controle de cargas por descargas corona

Inicialmente, pretendeu-se controlar as cargas geradas através do uso de uma pistola ZeroStat®. Foi impressa uma amostra de PLA no formato “U” e feito o mapeamento pós impressão no protocolo padrão, onde se observou que a peça apresentava um padrão de cargas negativas. Num teste posterior, foi eletrizado a superfície do vidro com 5 disparos positivos, como uma forma de neutralizar as cargas negativas que seriam geradas. Assim, a peça fabricada no substrato eletrizado por ZeroStat apresentou um mapa mais eletroneutro, mostrando que de fato ocorreu uma neutralização e mostrando ser uma importante ferramenta para o controle das cargas. Posteriormente, foram feitos 15 disparos de cargas positivas onde o substrato de vidro ficou carregado positivamente e a amostra em formato “U” um pouco menos positiva.

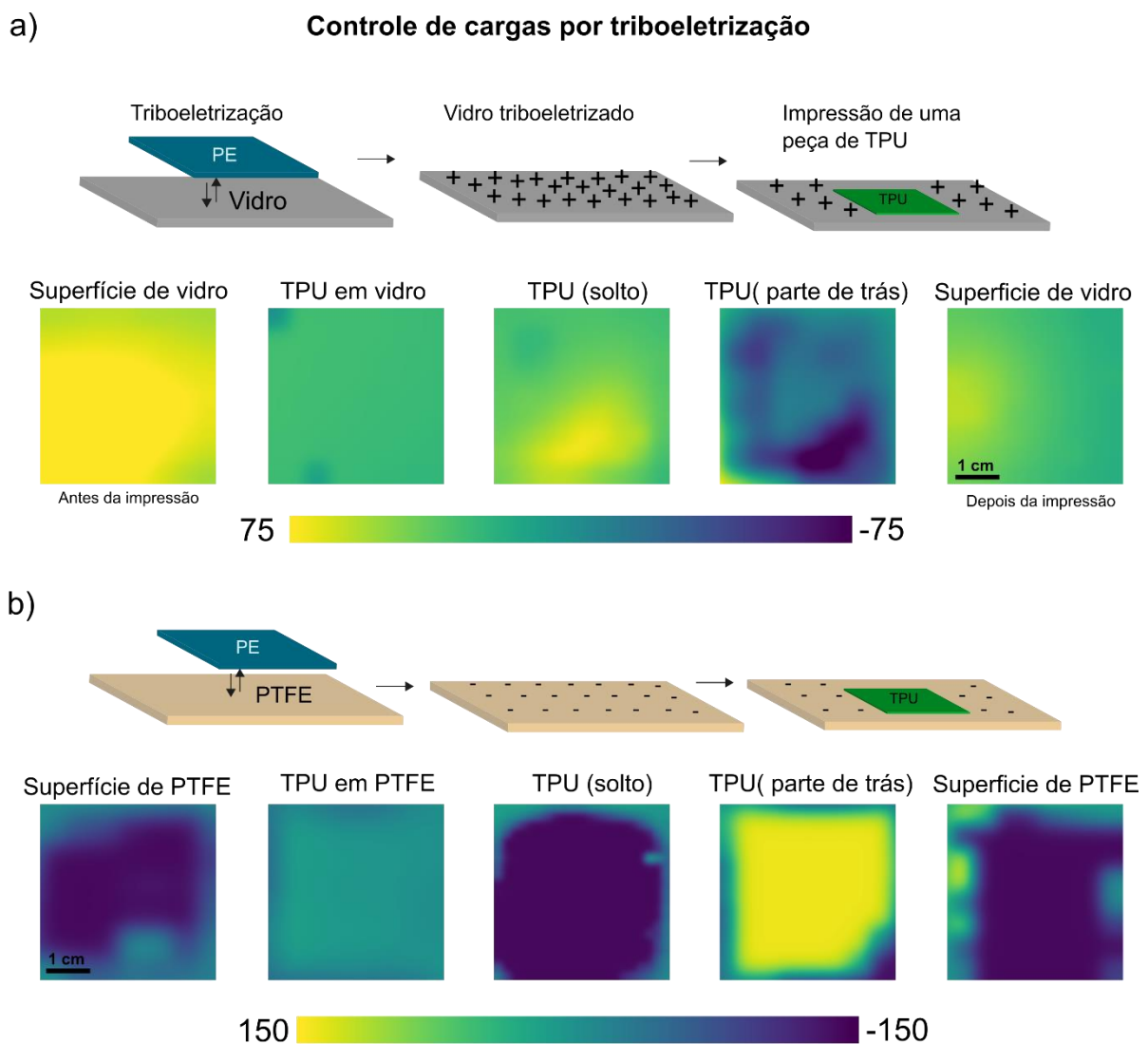
Figura 40 - Controle de cargas feita por descargas corona utilizando a pistola ZeroStat, Sigma Aldrich



### 5.6.2 Controle de cargas por atrito com uma placa de polietileno (PE)

O substrato de vidro foi eletrizado através do contato com uma placa de polietileno (PE). O atrito consistiu em apenas um contato entre o polietileno e os substratos. Após essa eletrização, foi impresso uma amostra quadrada de TPU. Em seguida, foram feitos mapeamentos eletrostáticos do substrato pré eletrização, pós-triboeletrização e pós-impressão.

Figura 41 - Controle de cargas feito pela eletrização do substrato de (a) vidro e (b) PTFE pré impressão de amostras de TPU



Os mapas mostram que a superfície do vidro após a eletrização fica carregada positivamente, o que de fato se esperaria pela série triboelétrica. Quando a peça de

TPU é impressa, o mapeamento eletrostático mostra um mapa neutro. Após, o TPU é desgrudado da mesa com a utilização de uma pinça e é feito novamente um mapa onde a superfície agora mostra cargas positivas mostrando que o processo de desgrudar a amostra gera cargas. Posteriormente, é feito um mapeamento do lado que estava diretamente em contato com o substrato de vidro e o mapa revela um padrão negativo. Por fim, é retirado a amostra e feito um mapeamento novamente do vidro, onde é visto uma considerável diminuição das cargas positivas.

Posteriormente, com o mesmo procedimento, o substrato de PTFE também foi triboeletrizado com PE. Os mapeamentos eletrostáticos mostram que após o atrito com o PE, o PTFE fica com uma superfície negativa, o que também é explicado pela tendência na série triboelétrica. Quando a amostra de TPU é impressa, novamente o mapeamento é neutro, e quando é manipulado para se soltar do substrato de impressão a sua superfície é bastante negativa (-150 V). Quando o mapeamento é feito da parte que estava diretamente em contato com o PTFE, o resultado é uma distribuição bem negativa e assim, quando a amostra é retirada, observa-se novamente uma superfície de PTFE negativa, mas com algumas cargas positivas residuais do polímero.

## 5.7 ELETRETO NA IMPRESSORA 3D

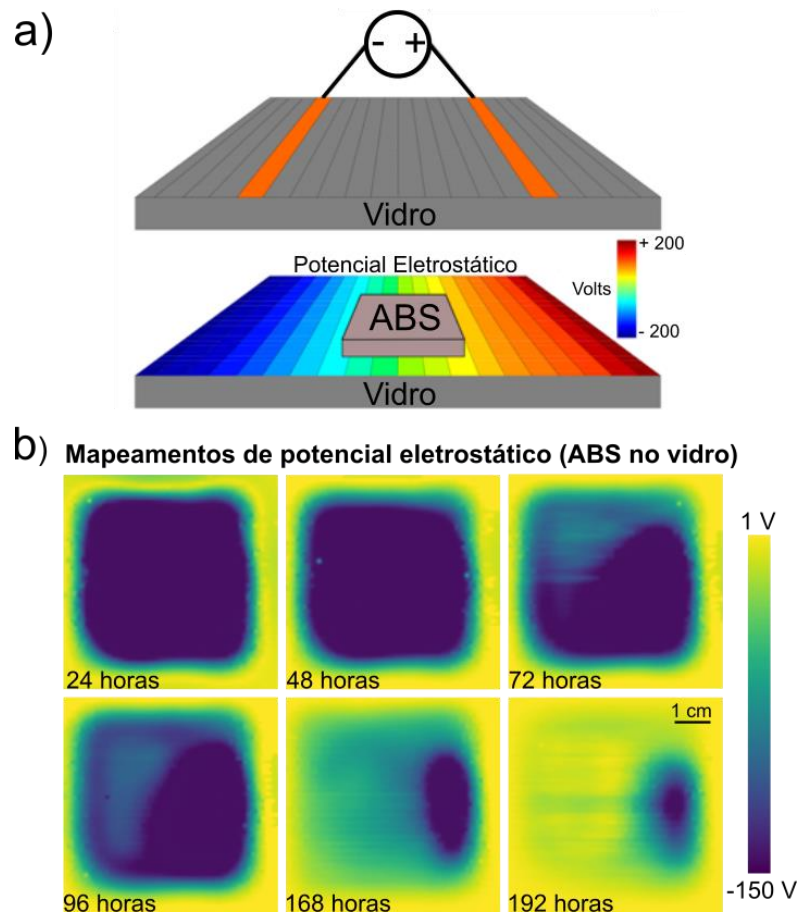
Como prova de conceito foi fabricado um eletreto diretamente na impressora 3D mostrando a possibilidade de se fabricar um eletreto *in situ*. Inicialmente o substrato de vidro foi eletrizado por uma fonte com  $\pm 200$  V, conforme mostra a Figura 43a. Em seguida, uma amostra de ABS contendo 6 camadas, na direção de impressão vertical foi impresso sob o substrato de vidro polarizado e foi feito o monitoramento do potencial através de mapeamentos conforme observado na Figura 43b.

Os resultados obtidos mostram que de fato há um eletreto que diferente dos convencionais é fabricado em uma escala maior e pode ser modificado pelos parâmetros de impressão. Além disso, as cargas conseguem ficar bem aprisionadas por mais ou menos 96 horas, sendo que após isso há uma dissipação bem significativa. Futuramente pretende-se explorar a temperatura e a velocidade na fabricação do eletreto como uma forma de aumentar o tempo de aprisionamento



destas cargas fazendo com que a dissipação se torne mais lenta e o eletreto tenha uma carga quase permanente.

Figura 42. a) Setup para fabricação do eletreto b) Mapeamentos da superfície do eletreto

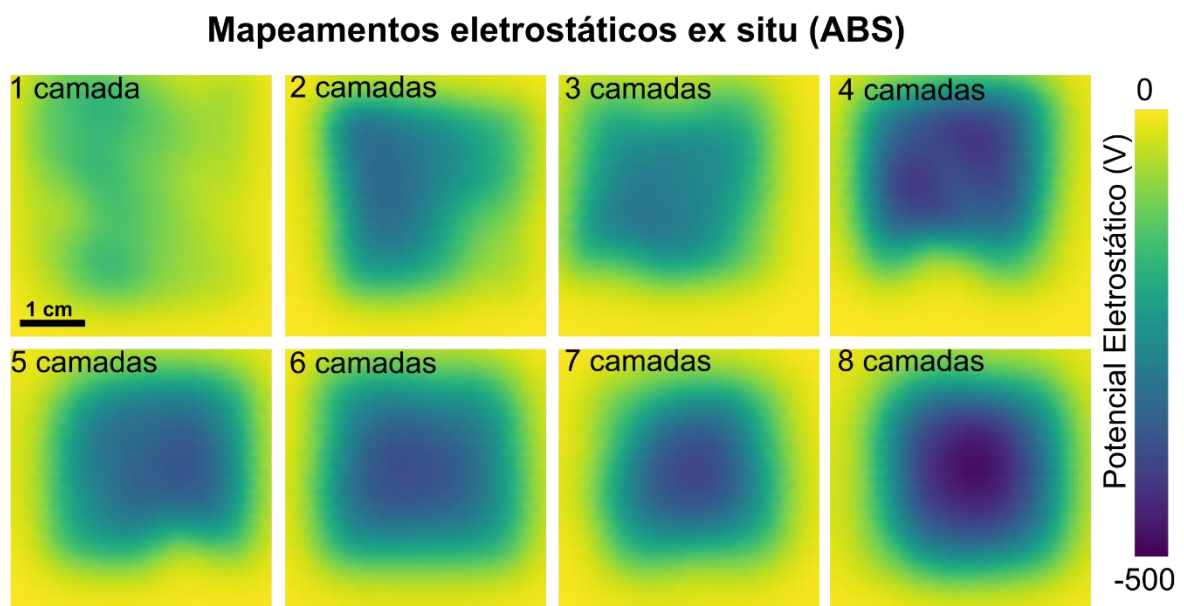


## 5.8 A INFLUÊNCIA DO PROCESSO EX SITU

Neste experimento, foi empregado um processo *ex situ*, o qual envolveu a remoção do substrato de vidro após a impressão das amostras para realizar os mapeamentos. A diferença desse experimento em relação aos demais mapeamentos, é que aqui o mapeamento foi conduzido fora da impressora. Esse procedimento implicou no contato direto das amostras com a umidade ambiente, além de envolver uma manipulação no substrato de vidro, mesmo que realizada com luvas antiestáticas.

A Figura 41 mostra os mapas obtidos que ilustram a distribuição do potencial eletrostático em amostras de ABS compostas por uma a oito camadas. Foi extrapolado o padrão de quatro camadas pois esse experimento antecedeu aqueles, onde ainda não tinha sido estabelecido um padrão e o foco era apenas verificar a influência do processo. Além disso, esse experimento foi feito com o eletrodo de Kelvin 6000-B, que tinha limite de medida de  $\pm 3000$  V e que no decorrer deste trabalho foi danificado.

Figura 43 - Influência do processo *ex situ* na eletrização de amostras de ABS

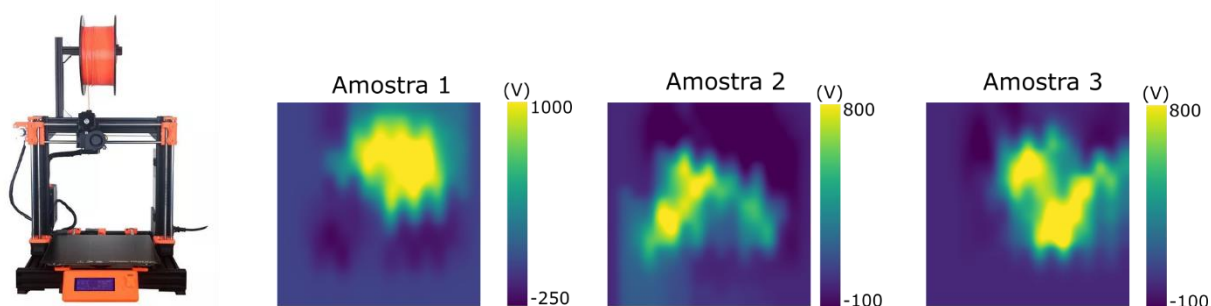


Os mapas revelam uma concentração de cargas negativas que aumenta progressivamente em direção ao centro da amostra à medida que o número de camadas aumenta. É importante destacar que uma diferença de potencial substancial é observada entre a primeira e a segunda camada. Essa discrepância pode decorrer do fato de que a primeira camada sofre apenas eletrização por contato com o substrato de vidro, enquanto as camadas subsequentes sofrem eletrização cumulativa devido às interações entre camadas adjacentes. Conseqüentemente, o potencial atinge valores em torno de -500 V. A presença de gradientes de carga proeminentes sugere que, além da eletrização resultante do contato entre o polímero e o substrato, íons da atmosfera contribuem significativamente para os mapas eletrostáticos tão carregados.

## 5.9 ELETRIZAÇÃO DE POLÍMEROS EM OUTRA IMPRESSORA

Todos os resultados mostrados até agora haviam sido feitos utilizando a mesma impressora. Entretanto, nesse experimento, foi examinada a eletrização de polímeros dielétricos em um outro modelo de impressora 3D para mostrar que o efeito do acúmulo de cargas na impressão 3D é universal. Assim, utilizando a impressora PRUSA I3 MK3S, cujo substrato de deposição é o PEI (poliéterimida), foram realizadas impressões de peças de PLA e verificado através de mapeamentos eletrostáticos o acúmulo de cargas.

Figura 44 – Foto Real do modelo da impressora Prusa I3 MK3S e mapeamentos eletrostáticos de peças de PLA impressas em uma impressora PRUSA I3 MK3S.



Como pode ser visto na Figura 42 esse modelo de impressora é aberto, o que permite uma influência grande do ambiente. Ao lado, nos mapeamentos pode se observar que há uma eletrização bastante significativa, com valores que chegam a mais de 1000 V e -250 V. Interessante notar a presença de domínios de carga positivos e negativos e o substrato que também é eletrizado. O que é possível analisar também é que mesmo que os mapas não sejam reproduzidos em detalhe por consequência do efeito randômico que é a eletrização por contato, o padrão observado é sempre o mesmo.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Essa dissertação evidenciou a eletrização espontânea de polímeros dielétricos durante o processo de impressão 3D. A caracterização desta eletrização ocorreu tanto durante quanto após a impressão onde foi observado a dependência da eletrização com os parâmetros de impressão: substrato, direção de impressão, velocidade de impressão, temperatura e número de camadas. A partir deste estudo, foi possível constatar que as peças e os substratos são espontaneamente eletrizados durante os processos de impressão 3D. Além disso, foi constatado que também é possível controlar, aumentar ou neutralizar a eletrização, dependendo da aplicação. Essa descoberta inovadora revela processos eletrostáticos na impressão 3D, o que pode impulsionar o avanço de várias áreas do conhecimento. Dentre as possíveis aplicações, destacam-se a exploração da fabricação de eletretos *in situ* ao qual foi apresentada neste trabalho.

Como perspectivas futuras para continuidade deste trabalho destaco abaixo alguns pontos:

- Realizar as impressões sob diferentes ambientes de umidade relativa e temperatura;
- Desenvolver dispositivos que atuem como “energy harvesting” ou sensores através do carregamento eletrostático espontâneo.
- Imprimir e mapear amostras de teste padrão norma ASTM D 638 para investigar se há alguma relação das cargas elétrica com os testes mecânicos.
- Simular computacionalmente o sistema de transições de fase para entender o comportamento das cadeias a nível molecular e como isso influencia no transporte de cargas.
- Explorar os parâmetros de impressão na fabricação de eletretos *in situ*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3D NATIVES. *Top 10 Most Popular 3D Printers to Buy on Amazon*. Disponível em: <<https://www.3dnatives.com/en/top-10-popular-amazon-3d-printers-23112018/>>.

Acesso em: 23 jul. 2023.

ARIAS, Irene; CATALAN, Gustau; SHARMA, Pradeep. The emancipation of flexoelectricity. *Journal of Applied Physics*, v. 131, n. January, 2022.

BAILEY, Adrian G. The charging of insulator surfaces. *Journal of Electrostatics*, v. 51–52, n. 1–4, p. 82–90, 2001.

BAYTEKIN, H. T. *et al.* The mosaic of surface charge in contact electrification. *Science*, v. 333, n. 6040, p. 308–312, 2011.

BERKOWSKI, Kimberly L *et al.* Ultrasound-Induced Site-Specific Cleavage of Azo-Functionalized Poly(ethylene glycol). p. 8975–8978, 2005.

BRANTLEY, Johnathan N.; WIGGINS, Kelly M.; BIELAWSKI, Christopher W. Polymer mechanochemistry: The design and study of mechanophores. *Polymer International*, v. 62, n. 1, p. 2–12, 2013.

BURGO, Thiago A.L. *et al.* Triboelectricity: Macroscopic charge patterns formed by self-arraying ions on polymer surfaces. *Langmuir*, v. 28, n. 19, p. 7407–7416, 2012.

BURGO, Thiago A.L.; GALEMBECK, Fernando; POLLACK, Gerald H. Where is water in the triboelectric series? *Journal of Electrostatics*, v. 80, p. 30–33, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2016.01.002>>.

BURGO, Thiago Augusto de Lima *et al.* Electric potential decay on polyethylene: Role of atmospheric water on electric charge build-up and dissipation. *Journal of Electrostatics*, v. 69, n. 4, p. 401–409, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2011.05.005>>.

CALLISTER, W. D. *Ciência dos Materiais, uma introdução*. 5ª edição ed. Rio de

Janeiro: Editora LTC, 2002.

COSTA RIBEIRO, J. On the thermo-dielectric effect. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 22, p. 325–347, 1950.

CROSS, L. Eric. Flexoelectric effects: Charge separation in insulating solids subjected to elastic strain gradients. *Journal of Materials Science*, v. 41, n. 1, p. 53–63, 2006.

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

Electroneutrality Principle. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, v. 1077, p. 2014, 2008.

ESPALIN, David *et al.* 3D Printing multifunctionality: Structures with electronics. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 72, n. 5–8, p. 963–978, 2014.

FAN, Feng Ru; TIAN, Zhong Qun; LIN WANG, Zhong. Flexible triboelectric generator. *Nano Energy*, v. 1, n. 2, p. 328–334, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.01.004>>.

FELDMAN, Dorel. Polymer History. *Designed Monomers and Polymers*, v. 11, n. 1, p. 1–15, 2 jan. 2008. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1163/156855508X292383>>.

FERREIRA, G F Leal. Ha 50 Anos : O Efeito Costa Ribeiro I Introduc ~. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 434–443, 2000.

GALEMBECK, Fernando *et al.* Friction, tribochemistry and triboelectricity: Recent progress and perspectives. *RSC Advances*, v. 4, n. 109, p. 64280–64298, 2014.

GALEMBECK, Fernando; A. L. BURGO, Thiago. *Chemical Electrostatics*. [S.l: s.n.], 2017.

GIBSON, Norbert. Static electricity - An industrial hazard under control? *Journal of*

*Electrostatics*, v. 40–41, p. 21–30, 1997.

GILBERT, William. De magnete, Magnetisis. 1600.

GLOR, M. Hazards due to electrostatic charging of powders. *Journal of Electrostatics*, v. 16, n. 2–3, p. 175–191, 1985.

GROSS, Bernhard. Theory of Thermodielectric Effect. *Physical Review*, v. 94, n. 6, p. 1545–1551, 1954.

GUIMARÃES, A. P. Os 400 anos do De magnete. • *Ciência Hoje* •, v. 28, p. 74–77, 2000.

HAMAD, K. *et al.* Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express Polymer Letters*, v. 9, n. 5, p. 435–455, 2015.

HUANG, Shujin *et al.* Flexoelectricity in dielectrics: Materials, structures and characterizations. *Journal of Advanced Dielectrics*, v. 8, n. 2, 2018.

INKINEN, Saara *et al.* From lactic acid to poly(lactic acid) (PLA): Characterization and analysis of PLA and Its precursors. *Biomacromolecules*, v. 12, n. 3, p. 523–532, 2011.

IUPAC. *Mechanochemical Reaction*. 2nd. ed. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/>>.

IVERSEN, Paul; LACKS, Daniel J. A life of its own: The tenuous connection between Thales of Miletus and the study of electrostatic charging. *Journal of Electrostatics*, v. 70, n. 3, p. 309–311, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2012.03.002>>.

IWAMOTO, Mitsumasa. Maxwell–Wagner Effect. *Encyclopedia of Nanotechnology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016. p. 1276–1285. Disponível em: <[http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-9780-1\\_5](http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-9780-1_5)>.

JIM, Esch. Electrostatic Discharge in Semiconductor Devices: An Overview. *Proceedings of the IEEE*, v. 86, n. 2, p. 397–398, 1998.

KAUZMAN, Walter; EYRING, Henry. The Viscous Flow of Large Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, n. 11, p. 3113–3125, 1940.

KELVIN, Lord. V. Contact electricity of metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 46, n. 278, p. 82–120, 8 jul. 1898. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14786449808621172>>.

KHOSRAVANI, Mohammad Reza *et al.* Characterization of 3D-printed PLA parts with different raster orientations and printing speeds. *Scientific Reports*, v. 12, n. 1, 1 dez. 2022.

KOGAN, S.M. Piezoelectric effect during inhomogeneous deformation and acoustic scattering of carriers in crystals. *Sov. Phys. Solid State*, v. 5, p. 2069–2070, 1964.

KRUSENBAUM, Annika *et al.* The mechanochemical synthesis of polymers. *Chemical Society Reviews*, v. 51, n. 7, p. 2873–2905, 2022.

LACKS, Daniel J. The unpredictability of electrostatic charging. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 51, n. 28, p. 6822–6823, 2012.

LACKS, Daniel J.; MOHAN SANKARAN, R. Contact electrification of insulating materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 44, n. 45, 2011.

LACKS, Daniel J.; SHINBROT, Troy. Long-standing and unresolved issues in triboelectric charging. *Nature Reviews Chemistry*, v. 3, n. 8, p. 465–476, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41570-019-0115-1>>.

LATKO-DURAŁEK, Paulina; DYDEK, Kamil; BOCZKOWSKA, Anna. Thermal, Rheological and Mechanical Properties of PETG/rPETG Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 27, n. 11, p. 2600–2606, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10924-019-01544-6>>.

LI, Guochang *et al.* Temperature and electric field dependence of charge conduction and accumulation in XLPE based on polarization and depolarization current. *AIP Advances*, v. 9, n. 1, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.5064413>>.



LI, Jun; NAGAMANI, Chikkannagari; MOORE, Jeffrey S. Polymer Mechanochemistry: From Destructive to Productive. *Accounts of Chemical Research*, v. 48, n. 8, p. 2181–2190, 2015.

LI, Shuyao *et al.* Contributions of Different Functional Groups to Contact Electrification of Polymers. *Advanced Materials*, v. 32, n. 25, p. 1–10, 2020.

LIN, Shiquan *et al.* Electron Transfer in Nanoscale Contact Electrification: Effect of Temperature in the Metal–Dielectric Case. *Advanced Materials*, v. 31, n. 17, p. 1–9, 2019.

LIU, Chong yang; BARD, Allen J. Electrons on dielectrics and contact electrification. *Chemical Physics Letters*, v. 480, n. 4–6, p. 145–156, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2009.08.045>>.

LIU, Chongyang; BARD, Allen J. Electrostatic electrochemistry at insulators. *Nature Materials*, v. 7, n. 6, p. 505–509, 2008.

LIU, Di *et al.* Standardized measurement of dielectric materials' intrinsic triboelectric charge density through the suppression of air breakdown. *Nature Communications*, v. 13, n. 1, 2022.

LORENZETT, Ezequiel *et al.* Flexoelectric characterization of dielectrics under tensile, compressive, and flexural loads by non-contact Kelvin probe measurements. *Journal of Applied Physics*, v. 129, n. 20, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0049008>>.

LU, Bing Heng; LAN, Hong Bo; LIU, Hong Zhong. Additive manufacturing frontier: 3D printing electronics. *Opto-Electronic Advances*, v. 1, n. 1, p. 1–10, 2018.

MARTINEZ VILLADIEGO, Keydis *et al.* Thermoplastic Starch (TPS)/Polylactic Acid (PLA) Blending Methodologies: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 30, n. 1, p. 75–91, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10924-021-02207-1>>.

MCCARTY, Logan S.; WHITESIDES, George M. Electrostatic charging due to

separation of ions at interfaces: Contact electrification of ionic electrets. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 47, n. 12, p. 2188–2207, 2008.

MINI-CIRCUITS. The Prevention and Control of Electrostatic Discharge (ESD) (AN-40-005). v. 150261, p. 7, 2003. Disponível em: <<http://194.75.38.69/app/AN40-005.pdf>>.

MOORE, J. D. Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) - a review. *Composites*, v. 4, n. 3, p. 118–130, 1973.

MOREIRA, Kelly S. *GERADORES HIGROELÉTRICOS PARA A CAPTAÇÃO DE ENERGIA CONSTRUÍDOS A PARTIR DE NANOESTRUTURA DE GRAFITE E CELULOS*. 2020. 117 f. Federal University of Santa Maria, 2020.

MOREIRA, Kelly S. *GERADORES TRIBOELÉTRICOS DE BAIXO CUSTO PARA A CAPTAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE PAVIMENTOS URBANOS*. 2018. 57 f. Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

MOREIRA, Kelly S. *et al.* Low-cost elastomer-based flexoelectric devices. *Journal of Applied Physics*, v. 129, n. 23, 2021.

MOREIRA, Kelly S. *et al.* Spontaneous Mosaics of Charge Formed by Liquid Evaporation. *Advanced Materials Interfaces*, v. 7, n. 18, p. 1–7, 2020.

MURARIU, Marius; DUBOIS, Philippe. PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 107, p. 17–46, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>>.

NGUYEN, Tri N.M.; MOON, Jiho; KIM, Jung J. Microstructure and mechanical properties of hardened cement paste including Nylon 66 nanofibers. *Construction and Building Materials*, v. 232, p. 117134, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117134>>.

NORAS, Maciej A. Number 3001 Non-contact surface charge / voltage measurements Capacitive probe - principle of operation. n. January, 2015.

P. E. SHAW. The electrical charges from like solids. *Nature*, 1926.

POLYMER SCIENCE LEARNING CENTER. *Polyurethanes*. Disponível em: <<https://www.pslc.ws/macrog/urethane.htm>>.

ROUF, Saquib *et al.* *3D printed parts and mechanical properties: Influencing parameters, sustainability aspects, global market scenario, challenges and applications*. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. [S.l.]: KeAi Communications Co. , 2022

SCHWAB, Klaus. *The Fourth Industrial Revolution: what it means, how to respond*. Disponível em: <<https://www.weforum.org/agenda/2016/01/the-fourth-industrial-revolution-what-it-means-and-how-to-respond/>>. Acesso em: 1 jul. 2023.

SHAKIBA, Mohamadreza *et al.* Nylon—A material introduction and overview for biomedical applications. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 32, n. 9, p. 3368–3383, 2021.

SHANMUGAM, Vigneshwaran. Fused deposition modeling based polymeric materials and their performance : A review. n. June, p. 5656–5677, 2021.

SHIN, Eun Joo *et al.* Fabrication and characteristics of flexible thermoplastic polyurethane filament for fused deposition modeling three-dimensional printing. *Polymer Engineering and Science*, n. June, p. 2947–2957, 2022.

SIEK, Marta *et al.* The Influence of Distant Substrates on the Outcome of Contact Electrification. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 57, n. 47, p. 15379–15383, 19 nov. 2018. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201806658>>.

STANO, Gianni; ARLEO, Luca; PERCOCO, Gianluca. Additive manufacturing for soft robotics: Design and fabrication of airtight, monolithic bending PneuNets with embedded air connectors. *Micromachines*, v. 11, n. 5, 2020.

STAUDINGER, H.; BONDY, H. F. Über Isopren und Kautschuk, 19. Mitteil.: Über die Molekülgröße des Kautschuks und der Balata. *Berichte der deutschen chemischen*

*Gesellschaft (A and B Series)*, v. 63, n. 3, p. 734–736, 5 mar. 1930. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cber.19300630330>>.

SUN, Mingzi *et al.* Understanding contact electrification at liquid–solid interfaces from surface electronic structure. *Nature Communications*, v. 12, n. 1, 2021.

TABATA, M. *et al.* Direct evidence of main-chain scissions induced by ultrasonic irradiation of benzene solutions of polymers. *Chemical Physics Letters*, v. 73, n. 1, p. 178–180, 1980.

TAVARES, A. Dias. The costa ribeiro effect and allied phenomena. *Journal of Molecular Liquids*, v. 39, n. C, p. 171–194, 1988.

TSAI, Yuhsin *et al.* Poly(ethylene terephthalate) Copolymers That Contain 5-tert-Butylisophthalic Acid and 1-3/1-4-Cyclohexanedimethanol: Synthesis, Characterization, and Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 104, p. 279–285, 2006.

TURKU, Irina; KASALA, Sushil; KÄRKI, Timo. Characterization of Feedstock Filament Extruded from Secondary Sources of PS, ABS and PVC. *Recycling*, v. 3, n. 4, 2018.

TURNER, Brian N.; STRONG, Robert; GOLD, Scott A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyping Journal*, v. 20, n. 3, p. 192–204, 2014.

VĂLEAN, Cristina *et al.* Effect of manufacturing parameters on tensile properties of FDM printed specimens. *Procedia Structural Integrity*. [S.l: s.n.], 2020

WANG, Kai *et al.* Preparation and properties of poly(Ethylene glycol-co-cyclohex-ane-1,4-dimethanol terephthalate)/polyglycolic acid (petg/pgla) blends. *Polymers*, v. 13, n. 3, p. 1–21, 2021.

WILLIS-FOX, Niamh *et al.* Polymer Mechanochemistry: Manufacturing Is Now a Force to Be Reckoned With. *Chem*, v. 4, n. 11, p. 2499–2537, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.08.001>>.

WU, Sung Yueh *et al.* 3D-printed microelectronics for integrated circuitry and passive wireless sensors. *Microsystems and Nanoengineering*, v. 1, n. June, p. 1–9, 2015.

XUE, Jiajia *et al.* Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical Reviews*, v. 119, n. 8, p. 5298–5415, 2019.

YOUNG, Devin; WETMORE, Nelson; CZABAJ, Michael. Interlayer fracture toughness of additively manufactured unreinforced and carbon-fiber-reinforced acrylonitrile butadiene styrene. *Additive Manufacturing*, v. 22, n. November 2017, p. 508–515, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.02.023>>.

YUDIN, P.v.; TANGANTSEV, A.K. Fundamentals of flexoelectricity in solids. *Nanotechnology*, v. 24, 2013.

ZHANG, Chuhong *et al.* Current advances and future perspectives of additive manufacturing for functional polymeric materials and devices. *SusMat*, v. 1, n. 1, p. 127–147, 2021.

ZHAO, Xiuzhong *et al.* Studying of contact electrification and electron transfer at liquid-liquid interface. *Nano Energy*, v. 87, n. March, p. 106191, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106191>>.

ZHENG, Yu *et al.* Structural design of polyurethane/poly(butylene succinate)/polycaprolactone compounds: Via a multilayer-assembled strategy: Achieving tunable triple-shape memory performances. *RSC Advances*, v. 8, n. 74, p. 42337–42345, 2018.

ZHOU, Lu Yu; FU, Jianzhong; HE, Yong. A Review of 3D Printing Technologies for Soft Polymer Materials. *Advanced Functional Materials*, v. 30, n. 28, p. 1–38, 2020.

ZOU, Haiyang *et al.* Quantifying the triboelectric series. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 1–9, 2019.