CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

EFEITO DO ENVELHECIMENTO EM AMBIENTE MARINHO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PEÇAS MULTIMATERIAL FABRICADAS PELA MANUFATURA ADITIVA

Camille Toscano Duarte

Dissertação apresentada ao Programa/Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais - PPEMM, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Mariana Doina Banea

Rio de Janeiro
Outubro de 2024

EFEITO DO ENVELHECIMENTO EM AMBIENTE MARINHO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PEÇAS MULTIMATERIAL FABRICADAS PELA MANUFATURA ADITIVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais – PPEMM, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

CAMILLE TOSCANO DUARTE

Banca Examinadora:

_____

Presidente, Professora Dra. Doina Mariana Banea (CEFET/RJ)

_____

Professor Dr. Ricardo Alexandre Amar de Aguiar (CEFET/RJ)

_____

Dr. Daniel Kioshi Kawasaki Cavalcanti (Universidade de Malta)

Rio de Janeiro
Outubro de 2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

D812 Duarte, Camille Toscano
Efeito do envelhecimento em ambiente marinho nas propriedades mecânicas de peças multimaterial fabricadas pela manufatura aditiva / Camille Toscano Duarte. — 2024. xiii, 72f. : il. color. , enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2024.
Bibliografia : f. 69-72
Orientadora: Mariana Doina Banea

1. Processos de fabricação. 2. Resistência de materiais. 3. Impressão tridimensional. 4. Materiais - Propriedade mecânica. I. Banea, Mariana Doina. (Orient.). II. Título.

CDD 671.512

Elaborada pela bibliotecária Tania Mello – CRB/7 nº 5507/04

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof. Mariana Banea, meu sincero agradecimento pela orientação competente, respeitosa e sempre presente. Seus conselhos valiosos e constante incentivo, não apenas acadêmico, foram fundamentais ao longo deste percurso.

Aos amigos que o LADES me proporcionou: Henrique Queiroz, Daniel Kawasaki e Jorge Neto, por todo suporte técnico e científico, e pelas incansáveis discussões que tanto enriqueceram este trabalho. A colaboração de vocês foi essencial para o desenvolvimento desta dissertação.

Aos funcionários dos Instituto de Pesquisas da Marinha, agradeço o apoio logístico e técnico durante os lançamentos realizados. Em especial, a Daniel e Arnaldo, que sempre estiveram prontos para me auxiliar na oficina, e ao meu amigo Rafael Mazza, pelas discussões técnicas enriquecedoras e pelo suporte constante ao longo de todo o projeto.

Ao meu amigo Pedro Accioly, meu mais profundo agradecimento. Sua ajuda, desde o surgimento da primeira ideia até os últimos dias da dissertação, foi inestimável. Seu apoio generoso e desinteressado foi uma parte essencial para que eu pudesse concluir esta etapa.

Aos meus pais, Luiz e Elizabeth, dedico um agradecimento especial pelo sacrifício, amor e apoio incondicional ao longo de toda a minha vida. Vocês sempre acreditaram em mim e fizeram de tudo para que eu tivesse as melhores oportunidades. Nada disso seria possível sem o exemplo e o carinho de vocês.

E, finalmente, agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para esse trabalho.

RESUMO

EFEITO DO ENVELHECIMENTO EM AMBIENTE MARINHO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PEÇAS MULTIMATERIAL FABRICADAS PELA MANUFATURA ADITIVA

A manufatura aditiva multimaterial (MAMM) tem se destacado como alternativa promissora para fabricação de componentes com propriedades mecânicas aprimoradas. O Ácido Polilático (PLA) é amplamente valorizado por sua facilidade de impressão e sua biodegradabilidade, embora seja suscetível à degradação em ambientes adversos. O Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), por sua vez, oferece maior resistência mecânica e térmica, sendo mais adequado para aplicações que exigem maior durabilidade, apesar de apresentar desafios maiores no processo de impressão devido à sua contração e sensibilidade à variação de temperatura. Este trabalho investiga o uso do PLA com camadas de proteção de ABS para aplicações em ambiente marinho, visando superar as limitações individuais desses materiais. Embora a literatura científica apresente vários estudos sobre o envelhecimento de polímeros, a maioria dos testes encontrados envolve condições controladas em laboratório com envelhecimento acelerado por temperatura. Neste estudo, no entanto, o envelhecimento foi realizado nas condições reais de aplicação do projeto da Marinha do Brasil, replicando fielmente as condições ambientais. A proposta é explorar a hibridização entre PLA e ABS, utilizando uma estrutura tipo sanduíche, na qual o PLA atua como núcleo e o ABS como camada externa de proteção. Foram realizadas análises de tração, flexão e cisalhamento interlaminar, além de caracterizações térmicas para avaliar o desempenho dos componentes antes e após o envelhecimento. Os resultados indicaram que a cobertura em ABS proporciona maior resistência à degradação em ambiente marinho, prolongando a vida útil dos componentes fabricados por impressão 3D. Esta abordagem demonstra ser uma alternativa viável e eficiente para melhorar a durabilidade das peças impressas, contribuindo para o avanço da aplicação da manufatura aditiva em setores como o naval.

Palavras-chave: Manufatura aditiva, multimaterial, envelhecimento marinho, caracterização mecânica.

ABSTRACT

EFFECT OF MARINE ENVIRONMENTAL AGEING ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF MULTIMATERIAL COMPONENTS MANUFACTURED BY ADDITIVE MANUFACTURING

Multimaterial additive manufacturing (MMAM) has emerged as a promising alternative for producing components with enhanced mechanical properties. Polylactic Acid (PLA) is widely valued for its ease of printing and biodegradability, although it is susceptible to degradation in harsh environments. Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS), on the other hand, offers greater mechanical and thermal resistance, making it more suitable for applications requiring higher durability, despite presenting greater challenges during printing due to its shrinkage and sensitivity to temperature variations. This study investigates the use of PLA with ABS protective layers for marine environment applications, aiming to overcome the individual limitations of these materials. While the scientific literature includes several studies on polymer ageing, most tests involve controlled laboratory conditions with accelerated ageing through temperature. In this study, however, the ageing process was conducted in the actual locations of the Brazilian Navy project, faithfully replicating environmental conditions. The proposal is to explore the hybridization between PLA and ABS, using a sandwich structure where PLA serves as the core and ABS as the outer protective layer. Tensile, flexural, and interlaminar shear tests, as well as thermal characterization, were performed to evaluate the performance of the components before and after ageing. The results indicated that the ABS coating provides greater resistance to degradation in the marine environment, extending the lifespan of components manufactured through 3D printing. This approach proves to be a viable and efficient alternative to improve the durability of printed parts, contributing to the advancement of additive manufacturing applications in sectors such as the naval industry.

Keywords: Additive manufacturing, multimaterial, marine ageing, mechanical characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Observatório Submarino (OS). Fonte: autor. 13
Figura 2 – Protótipo do SAASS. Fonte: autor. 13
Figura 3 – Suporte do sensor impresso em PLA danificado. Fonte: autor. 15
Figura 4 – Técnicas de impressão 3D. Fonte: autor. 18
Figura 5 – Impressora FDM. Fonte: adaptado de [14]. 20
Figura 6 – Parâmetros de impressão FDM: a) orientação de construção, b) altura da camada, c) outros parâmetros das camadas. Fonte: autor. 22
Figura 7 – Materiais termoplásticos disponíveis para FDM. Fonte: adaptado de [21]. 23
Figura 8 – FDM multimaterial. Fonte: adaptado de [14]. 25
Figura 9 – Curva representativa de decomposição térmica. Fonte: adaptado de [37]. 30
Figura 10 – Curva de decomposição térmica de um material. Fonte: adaptado de [37]. 30
Figura 11 – Configurações dos corpos de prova em sanduíche. Fonte: autor. 32
Figura 12 – Máquina e filamentos utilizados. Fonte: autor. 32
Figura 13 – Observatório Submarino. Fonte: autor. 34
Figura 14 – Preparação dos corpos de prova para lançamento. Fonte: autor. 34
Figura 15 – Limpeza dos CPs recém retirados do mar. Fonte: autor. 35
Figura 16 – Exemplo do ensaio de tração. Fonte: autor. 36
Figura 17 – Corpos de prova com medidas em mm: a) tração, b) flexão. Fonte: autor. 37
Figura 18 – Exemplo do ensaio de flexão. Fonte: autor. 38
Figura 19 – Exemplo de teste ILSS. Fonte: autor. 39
Figura 20 – Corpo de prova ILSS com medidas em mm. Fonte: autor. 39
Figura 21 – Configuração das camadas do corpo de prova multimaterial para o teste ILSS, no qual verde é PLA e preto é ABS. Fonte: autor. 40
Figura 22 - Corpo de prova de absorção com medidas em mm. Fonte: autor. 40
Figura 23 – Ensaio de absorção. Fonte: autor. 41
Figura 24 – Balança digital. Fonte: autor. 42
Figura 25 – Máquina de TGA [38]. 42
Figura 26 – Curvas representativas tensão-deformação em tração do grupo controle. Fonte: autor. 43
Figura 27 – Dados quantitativos em tração como função da hibridização: a) resistência à tração, b) módulo de *Young*. Fonte: autor. 44
Figura 28 – Curvas representativas tensão-deformação em flexão do grupo controle. Fonte: autor. 46
Figura 29 – Dados quantitativos em flexão como função da hibridização: a) resistência à flexão, b) rigidez. Fonte: autor. 47
Figura 30 – Curvas representativas dos testes de ILSS. Fonte: autor. 49
Figura 31 – Dados quantitativos dos testes ILSS. Fonte: autor. 50
Figura 32 – Curva TG de todas as configurações sem o efeito da água do mar. Fonte: autor. 51
Figura 33 – Curvas DTG de todas as configurações sem o efeito da água do mar. Fonte: autor. 51
Figura 34 - Curvas representativas tensão-deformação em tração dos grupos controle e envelhecido. Fonte: autor. 53
Figura 35 – Dados quantitativos em tração como função do envelhecimento: a) resistência à tração, b) módulo de *Young*. Fonte: autor. 54
Figura 36 - Curvas representativas tensão-deformação em flexão dos grupos controle e envelhecido. Fonte: autor. 57

Figura 37 – Dados quantitativos em flexão como função do envelhecimento: a) resistência à flexão, b) rigidez. Fonte: autor. 58
Figura 38 – Curvas representativas dos testes ILSS dos grupos controle e envelhecido. Fonte: autor..... 60
Figura 39 – Comparativo dos dados quantitativos dos testes ILSS antes e depois do envelhecimento. Fonte: autor. 60
Figura 40 – Curvas TG após envelhecimento. Fonte: autor. 61
Figura 41 – Curvas DTG após envelhecimento. Fonte: autor. 62
Figura 42 – Dados quantitativos do ganho percentual máximo de massa. Fonte: autor. 63
Figura 43 – Ganho médio percentual de massa dos materiais estudados em função da raíz quadrada do tempo. Fonte: autor. 64
Figura 44 – PLA: a) não envelhecido; b) envelhecido. Fonte: autor. 65
Figura 45 – ABS: a) não envelhecido; b) envelhecido. Fonte: autor. 65
Figura 46 – A5P5A5: a) não envelhecido; b) envelhecido. Fonte: autor. 66
Figura 47 – A1P13A1: a) não envelhecido; b) envelhecido. Fonte: autor. 67
Figura 48 – A3P9A3: a) não envelhecido; b) envelhecido. Fonte: autor. 67
Figura 49 – Falha representativa do CP de tração da configuração A5P5A5. Fonte: autor. 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos filamentos segundo o fabricante 31
Tabela 2 – Parâmetros de impressão. 33
Tabela 3 – Dados trativos em função da hibridização. 46
Tabela 4 – Dados flexurais em função da hibridização. 48
Tabela 5 – Dados dos testes de ILSS em função da hibridização. 50
Tabela 6 – Análise dos dados da TGA das amostras sem o efeito da água do mar. 52
Tabela 7 – Dados trativos antes e depois do envelhecimento. 55
Tabela 8 – Dados flexurais antes e depois do envelhecimento. 59
Tabela 9 – Dados dos testes de ILSS em função do envelhecimento. 61
Tabela 10 – Análise dos dados da TGA com efeito da água do mar. 62

SUMÁRIO

Capítulo 1 12
Introdução 12
1.1. Motivação 15
1.2. Objetivos geral e específicos 16
1.3. Organização do trabalho 16
Capítulo 2 17
Revisão Bibliográfica 17
2.1 Manufatura Aditiva 17
2.1.1 Extrusão de Material 19
2.1.1.1 Parâmetros de impressão 20
2.1.1.2 Filamentos 22
2.2 Multimaterial 24
2.3 Envelhecimento 25
2.3.1 Higroscopia dos polímeros 27
2.4 Análise térmica 29
Capítulo 3 31
Metodologia 31
3.1 Materiais 31
3.2 Fabricação dos corpos de prova 32
3.3 Envelhecimento 33
3.4 Ensaios 35
3.4.1 Ensaio de tração 36
3.4.2 Ensaio de flexão 37
3.4.3 ILSS 38
3.4.4 Absorção 40
3.4.5 Análise térmica 42
Capítulo 4 43
Resultados e discussão 43
4.1 Efeito da hibridização nas propriedades mecânicas 43
4.1.1 Tração 43
4.1.2 Flexão 46
4.1.3 ILSS 49
4.1.4 Análise térmica 51

4.2 Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas 52
4.2.1 Tração 53
4.2.2 Flexão 56
4.2.3 ILSS 59
4.2.4 Análise térmica 61
4.3 Absorção 62
4.4 Análise qualitativa das superfícies de falha 64
Capítulo 5 68
Conclusões 68
5.1 Trabalhos futuros 70
Referências 71

Capítulo 1

Introdução

Temas ambientais vêm alcançando novos espaços no mundo. No Brasil, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA) é responsável pela formulação de políticas de preservação e pela fiscalização ambiental. Sua atuação abrange diversas áreas, como foco especial no licenciamento de grandes projetos que apresentam impactos interestaduais e na regulamentação de atividades potencialmente poluidoras, como as do setor de petróleo e gás [1]. Com isso, como medida de mitigação exigida pelo IBAMA, a Petrobras realiza diversos programas ambientais. Um deles é o Projeto de Monitoramento da Paisagem Acústica Submarina (PMPAS), que tem como objetivo a caracterização da paisagem acústica submarina e o monitoramento do nível de ruído submarino na região do Polo de Pré-Sal na Bacia de Santos e nas principais rotas de navegação da região. Na região costeira, a execução e levantamento dos dados do monitoramento é feito em parceria com o Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM). Três Observatórios Submarinos (OS) foram instalados nas áreas de acesso aos principais portos que prestam suporte às atividades marítimas para a região do Pré-Sal [2].

Os Observatórios Submarinos são constituídos por uma estrutura de fixação conhecida como poita, ilustrada na Figura 1, capaz de abrigar até cinco sensores. Desses, pelo menos um é o gravador acústico subaquático autônomo (Sistema Autônomo de Aquisição de Sinais Submarinos – SAASS), desenvolvido pelos pesquisadores do IPqM. De forma simplificada, o SAASS é composto por um tubo que contém a eletrônica, um hidrofone e uma estrutura para sustentação e proteção do sensor [3]. Um protótipo foi mostrado na Figura 2.



Figura 1 - Observatório Submarino (OS). Fonte: autor.

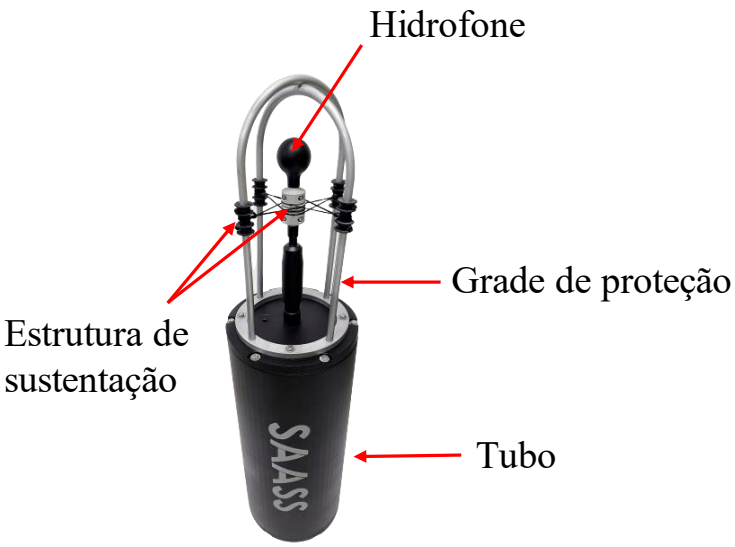


Figura 2 – Protótipo do SAASS. Fonte: autor.

As peças usadas para sustentação, por serem complexas, foram fabricadas por Manufatura Aditiva, popularmente conhecida como impressão 3D (I3D). Esse processo de fabricação constrói um objeto a partir da adição de material, geralmente pela sobreposição de camadas, controlada por comando numérico computadorizado (CNC). A I3D apresenta uma série de características que a tornam competitiva, como a construção de geometrias que seriam inviáveis de serem criadas através de processos de

fabricação tradicionais, redução do uso de matéria prima e desperdício mínimo de material. Esse método abrange várias técnicas com características específicas em termos de materiais utilizados, precisão da impressão, velocidade de produção, custo do equipamento, qualidade do acabamento superficial, entre outros fatores. Essas variações tornam a I3D uma opção versátil, permitindo sua adaptação a diferentes demandas e setores industriais [4-6].

Embora a primeira técnica tenha sido desenvolvida na década de 1980, só em 2005 começou a expansão dessa tecnologia através de projetos *open hardware*. Isso contribuiu para a popularização da tecnologia de maneira significativa, especialmente a técnica Modelagem por Deposição Fundida (*Fused Deposition Modeling* – FDM), que é a mais difundida devido à simplicidade, baixo custo e variedade de materiais disponíveis [5].

Apesar da variedade, os materiais mais usados são o Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) e o Ácido Polilático (PLA). O ABS é muito utilizado na impressão 3D devido à sua temperatura de fusão e peso específico baixo, boa resistência mecânica, térmica e química. O PLA é um polímero bioderivado e, por isso, uma alternativa interessante aos polímeros de base petroquímica. Apresenta boas propriedades mecânicas, boa capacidade de processamento e estabilidade térmica. Em contrapartida, pode ser facilmente degradado quando exposto a temperaturas altas e umidade por longos períodos [5, 7].

Com o desenvolvimento e popularização constantes da I3D, hoje é possível criar sistemas multimateriais, peças multifuncionais construídas em uma etapa única e contínua, conhecida como Manufatura Aditiva Multimaterial (MAMM). Ela baseia-se na combinação de dois ou mais materiais para melhorar o desempenho geral de um dos componentes. Isso permite que certos polímeros, que antes tinham aplicação limitada devido a certas características térmicas, mecânicas ou químicas, tenham seu uso expandido [6, 8, 9].

Durante o período de lançamento do SAASS, que se estende por 60 dias, as peças impressas são expostas às condições ambientais. A equipe do IPqM observou eu os componentes fabricados em PLA apresentaram degradação já nos primeiros lançamentos, conforme ilustrado na Figura 3.



Figura 3 – Suporte do sensor impresso em PLA danificado. Fonte: autor.

Desta forma, é proposto nessa pesquisa uma cobertura de ABS no PLA para avaliar se o multimaterial é um recurso efetivo para prolongar a vida útil das peças submetidas ao ambiente marinho. O foco principal está na investigação do efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas de peças fabricadas por Manufatura Aditiva Multimaterial.

1.1. Motivação

Objetos impressos em 3D com um único material já não podem mais atender à demanda crescente da indústria por alta complexidade e desempenho funcional aprimorado. Com isso, a fabricação de produtos multimateriais à base de polímeros e métodos de estrutura em sanduíche aplicados ao processo FDM vêm despertando a atenção da indústria.

Com múltiplos materiais é possível aprimorar as propriedades mecânicas, viabilizar novas funcionalidades para as peças e componentes impressos, ou ainda combinar polímeros com características bem distintas.

Neste contexto, essa dissertação tem como objetivo estudar as propriedades mecânicas de estruturas tipo sanduíche, impressas com polímeros simples, avaliando os

efeitos do envelhecimento em água do mar, com o intuito de ampliar suas possíveis aplicações.

1.2. Objetivos geral e específicos

O objetivo principal desta dissertação é estudar e avaliar o comportamento mecânico de componentes submetidos ao ambiente marinho fabricados por Manufatura Aditiva Multimaterial na configuração sanduíche.

Para isso, os objetivos específicos são os seguintes:

•. Imprimir sanduíches de ABS-PLA-ABS variando o número de camadas externas;

•. Estudar dois casos gerais (envelhecido e não envelhecido);

•. Realizar a caracterização mecânica;

•. Comparar o efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas;

•. Estudar e comparar o efeito da absorção de água nos sanduíches impressos;

•. Analisar o efeito do envelhecimento pela análise térmica.

1.3. Organização do trabalho

A estrutura deste trabalho foi delineada em uma sequência lógica para fornecer uma apresentação coesa dos elementos abordados. Iniciando com o Capítulo 1, introduz-se o tema em discussão, seguido pelo Capítulo 2, que compreende a revisão bibliográfica necessária para fundamentar o estudo. No Capítulo 3, os materiais e métodos utilizados no experimento são minuciosamente descritos. Os resultados e discussões são apresentados no Capítulo 4, seguidos pelas considerações finais no Capítulo 5, que encerra o trabalho. As fontes consultadas são listadas na seção de referências bibliográficas ao final do documento.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo faz uma referência a todos os conceitos necessários para um melhor entendimento do contexto deste projeto. Foram exploradas tecnologias relacionadas à fabricação por Manufatura Aditiva, incluindo métodos de fabricação, parâmetros de impressão, tipos de materiais e suas propriedades mecânicas. A pesquisa posteriormente concentrou-se na impressão multimaterial com técnica a Deposição por Filamento Fundido (*Fused Deposition Modeling* – FDM), bem como nas possibilidades de hibridização e interação dos materiais com o ambiente, com destaque para o envelhecimento por umidade.

2.1 Manufatura Aditiva

O termo Manufatura Aditiva (MA) é definido na norma ASTM F2792 como um "processo de união de materiais para criar objetos a partir de dados de modelo 3D, geralmente camada sobre camada, em oposição a processos de manufatura subtrativa" [10].

O desenvolvimento constante e popularização das técnicas de fabricação promove a criação de novos termos ao longo do tempo. Quando se trata de MA, outros três termos costumam ser usados como sinônimos – impressão 3D, fabricação digital e prototipagem rápida. O termo popularmente conhecido como impressão 3D é de fato um sinônimo de MA. Já a fabricação digital é um termo usado em referência às máquinas que utilizam CNC para produção em pequena ou grande escala, como impressoras 3D, máquinas de corte a laser e usinagem. Enquanto prototipagem rápida é um termo que designa o conjunto de técnicas para a fabricação de objetos auxiliados por programas CAD

(*Computer Aided Design*). Assim, o termo fabricação digital é o termo mais geral que enquadra tanto o termo prototipagem rápida quanto impressão 3D, que é o termo mais específico e pertence a todos os grupos simultaneamente [10, 11].

Embora o termo Manufatura Aditiva exemplifique uma categoria única de fabricação, a Organização Internacional de Normalização (ISO) e a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) reconhecem que esse processo de fabricação pode ser segmentado em sete categorias. Essas categorias são: extrusão de material (*material extrusion*), fotopolimerização (*vat photopolymerization*), fusão de leito de pó (*powder bed fusion*), jateamento de material (*material jetting*), jateamento de ligante (*binder jetting*), deposição de energia direcionada (*directed energy deposition*) e laminação de folhas (*sheet lamination*) [12]. A Figura 4 mostra as sete categorias e seus subprocessos, listados em inglês para não haver perda de informação na tradução.



Figura 4 – Técnicas de impressão 3D. Fonte: autor.

Apesar da MA usar várias técnicas, o princípio de execução é o mesmo, adição de material camada por camada. Com isso, o processo de fabricação pode ser resumido da seguinte maneira para todas elas:

1. *Design* e modelo 3D em um programa CAD;
2. Transformação do modelo CAD em arquivo no formato .stl;
3. Determinação dos parâmetros de impressão e fatiamento do arquivo em um *software* que prepara o *G-code*;
4. Impressão 3D;

5. Pós-processamento, se necessário.

Inicialmente, a MA era usada apenas para fabricação de protótipos, mas devido às melhorias e confiança no desempenho dessa tecnologia, hoje ela é usada também na criação de produtos. Algumas vantagens que impulsionaram seu uso foram liberdade de *design*, economia de tempo e custos eliminando muitas etapas necessárias nos processos convencionais, possibilidade de criar geometrias complexas em uma etapa única e simples, gerenciamento simplificado da cadeia de suprimentos, possibilidade de personalização, economia de material e impacto ambiental reduzido [6].

2.1.1 Extrusão de Material

A categoria Extrusão de Material (*Material Extrusion*) é um método de extrusão de material no qual os materiais são extrudados através de um bocal e unidos para criar objetos 3D. Dentro dessa categoria existe a técnica de impressão Modelagem por Deposição Fundida (*Fused Deposition Modeling* – FDM) ou Fabricação por Filamento fundido (*Fused Filament Fabrication* – FFF).

A técnica FDM foi desenvolvida e patenteada por Scott Crump, no final da década de 1980. Em 2005, Adrian Bowyer iniciou um projeto acadêmico com o objetivo de produzir máquinas autorreplicadoras. Por causa da patente FDM, a técnica ganhou o nome alternativo FFF. O projeto deu origem a comunidade de maior impacto que surgiu na época, o RepRap, responsável por projetar máquinas de baixo custo e disponibilizar o projeto gratuitamente na internet. Isso popularizou a tecnologia de maneira exponencial [13].

Nessa técnica, um filamento termoplástico é deslocado por um par de engrenagens até chegar no bloco aquecedor, onde é aquecido por resistência elétrica até atingir seu ponto de fusão. O material é extrudado através do bico e depositado na mesa de impressão com sobreposição de camadas até a construção completa do objeto [10]. Um diagrama esquemático da impressora FDM é mostrado na Figura 5.

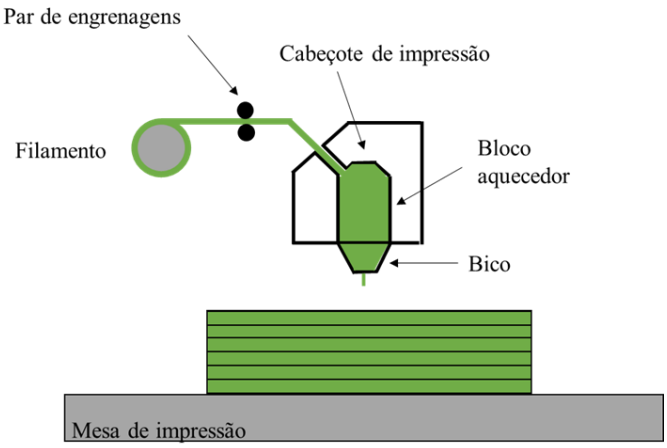


Figura 5 – Impressora FDM. Fonte: adaptado de [14].

Além das vantagens intrínsecas à MA, a técnica FDM proporciona uma ótima relação custo/tamanho quando comparada com as outras técnicas. As máquinas possuem *design* simples, peças de baixo custo e podem ser facilmente dimensionadas para qualquer tamanho. Outras vantagens são a grande variedade de materiais e facilidade de operação. No entanto, a FDM tem como principal desvantagem a anisotropia, que é inerente ao processo de sobreposição de camadas [15].

2.1.1.1 Parâmetros de impressão

Os parâmetros de impressão também contribuem para que o objeto possua propriedades diferentes. Eles são definidos no *software* fatiador (*slicer*) e a escolha influencia diretamente na resistência mecânica, no tempo de fabricação, massa da peça e consequentemente no custo de fabricação. Os principais parâmetros estudados na influência das propriedades mecânicas são ilustrados na Figura 6 e podem ser resumidos como [5, 16-20]:

- Orientação de construção (*build orientation*) – É a orientação da peça na mesa em relação aos eixos X, Y e Z, como mostrado na Figura 6a. A escolha desse parâmetro influencia no tempo de impressão, na necessidade de material de suporte e, consequentemente, pós processamento, no controle dimensional e nas propriedades mecânicas.

- Altura da camada (*layer height*) – Esse parâmetro é ilustrado na Figura 6b. Valores mais altos produzem impressões mais rápidas, mas com menor resolução (qualidade de acabamento inferior) e, geralmente, menor resistência à tração. Quando uma camada menor é usada, o filamento extrudado é comprimido entre o bico e a mesa, ou a camada previamente impressa. Assim, em vez de manter o formato cilíndrico, ele se deforma aumentando a área de contato e, portanto, a fusão entre as camadas.
- Contador de paredes (w*all counter*) – É a linha impressa no contorno da peça, também chamada de parede de impressão. Esse parâmetro é subdivido em parede externa (*outer wall*), e parede interna (*inner wall*). Quando se usa mais de duas paredes, geralmente a quantidade de parede interna é a que aumenta, como mostra a Figura 6c.
- Direção da linha (*line direction*) – É o ângulo de deposição de cada linha das camadas. Geralmente as camadas são cruzadas usando uma combinação de duas orientações alternadas, mas também pode-se imprimir sem alternar. O melhor desempenho em tração e flexão costuma ser com ângulo de 0°, e 45°/-45° para impacto.
- Largura da linha *(line width*) – É a largura de uma única linha. Geralmente, a largura é correspondente ao diâmetro do bico de impressão. Usar valores um pouco menores pode evitar entupimento do bico. No entanto, o valor não pode ser muito baixo para não causar muitos vazios internos na peça devido a subextrusão.
- Preenchimento (*infill*) – É o parâmetro que define densidade e padrão do preenchimento interno. É possível imprimir peças com 0 a 100 % de preenchimento. Quanto mais preenchida a peça, maior é sua resistência mecânica. Quando o valor da densidade é positivo, é possível escolher o padrão de preenchimento.
- Temperatura do bico (n*ozzle temperature*) – É a temperatura usada para imprimir o objeto. Ela deve ser correspondente ao material usado. O aumento da temperatura de extrusão pode ser capaz de melhorar a ligação entre as camadas. Por outro lado, existe um limite até o qual essa temperatura pode ser aumentada sem degradar o material.
- Temperatura da mesa (*build temperature*) – É a temperatura usada para aquecer a

mesa de impressão. Geralmente é aquecida até uma temperatura próxima a temperatura de transição vítrea do material para ajudar na adesão do material à mesa.

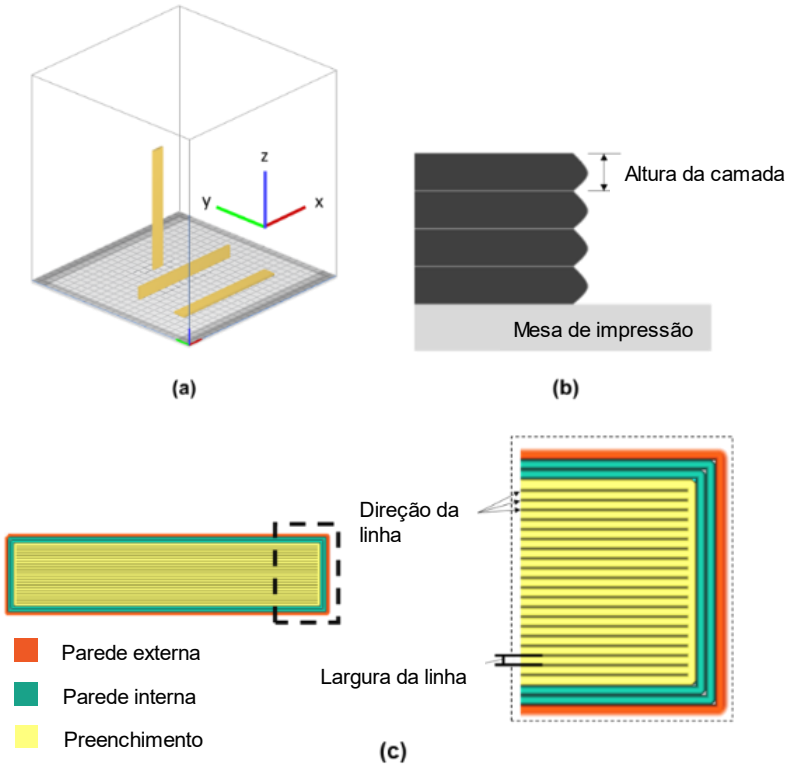


Figura 6 – Parâmetros de impressão FDM: a) orientação de construção, b) altura da camada, c) outros parâmetros das camadas. Fonte: autor.

2.1.1.2 Filamentos

Um ponto positivo em relação à técnica FDM é que existem diversos tipos de termoplásticos que podem ser utilizados, com diferentes propriedades mecânicas. Eles são divididos em materiais de uso geral, chamados *commodities*, de engenharia e de alto desempenho.

A Figura 7 mostra uma pirâmide com alguns materiais termoplásticos disponíveis para FDM divididos nessas três categorias. Quanto mais perto do topo da pirâmide estão os materiais, melhores são suas propriedades mecânicas. Por outro lado, o custo do filamento fica mais alto e a complexidade de operação também. Além dessa divisão, os

termoplásticos também podem ser divididos quanto à sua estrutura cristalina. À esquerda da pirâmide, estão os polímeros semi-cristalinos. Neles as moléculas são altamente orientadas e o crescimento da estrutura depende de parâmetros térmicos e de processamento, taxas de resfriamento etc. À direita, estão os polímeros amorfos, nos quais as moléculas são orientadas aleatoriamente [20, 21].

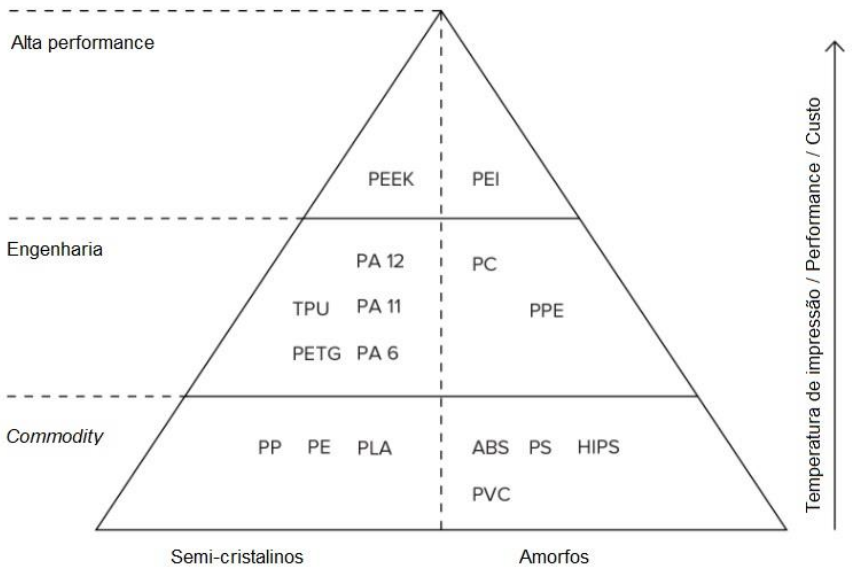


Figura 7 – Materiais termoplásticos disponíveis para FDM. Fonte: adaptado de [21].

Os filamentos mais usados têm como principal característica a boa relação custo/propriedades mecânicas, que é o caso do ABS. Outro fator relevante é a facilidade de impressão. Ou seja, são preferidos os materiais mais estáveis, com boa adesão entre as camadas e na mesa de impressão, além de baixa suscetibilidade à empenamentos, como é o caso do PLA [10, 11].

O PLA é um polímero biodegradável e biocompatível, de origem biológica – fontes naturais que contêm amido como o milho, trigo, cana-de-açúcar, beterraba e batata. Apresenta boas propriedades de tração e flexão quando comparado ao ABS, mas é suscetível à degradação quando exposto à umidade e raios UV [7].

O ABS é um copolímero muito conhecido na indústria de moldagem por injeção e muito utilizado na impressão 3D devido à sua temperatura de fusão e peso específico baixo combinado com boa rigidez e melhor resistência ao calor, umidade e produtos químicos. No entanto, como desvantagens apresenta a liberação de gases durante o

processamento e suscetibilidade à acetona [20, 22].

2.2 Multimaterial

A maioria das técnicas de MA foram desenvolvidas para imprimir um único material. No entanto, um único material pode não atender à demanda crescente da indústria por alta complexidade e desempenho funcional aprimorado. Atualmente, a MA é capaz de criar objetos multimateriais construídos em uma etapa única e contínua, conhecida como Manufatura Aditiva Multimaterial (MAMM) [6, 8].

A MAMM é baseada na combinação de dois ou mais materiais para melhorar o desempenho geral do produto. Além de reduzir o tempo de produção sem custo extra para fabricação de peças com geometrias complexas, é capaz de, em um único componente, definir melhores propriedades nas áreas que mais exigem [14].

A técnica FDM multimaterial pode ser utilizada basicamente através de três maneiras. A mais simples é utilizar impressoras de um único bico e configurar pausas automáticas no *software* fatiador (*sclicer*) para a troca manual do filamento. Nesse caso, a maior limitação é em relação a combinação dos dois materiais. Uma camada completa nunca poderá ter dois materiais. Para tentar contornar essa limitação, é possível acoplar um dispositivo complementar em qualquer impressora FDM que utilize filamentos de 1,75 mm de diâmetro, permitindo utilizar entre quatro e oito filamentos diferentes simultaneamente. A outra maneira é utilizar uma máquina com um cabeçote de impressão com dois ou mais bicos extrusores, como mostra a Figura 8, mas a área de impressão geralmente reduz com o uso de uma extrusora adicional.

É uma vantagem inegável a capacidade de criar, dar forma e combinar materiais semelhantes e diferentes em um processo contínuo. No entanto, existem outros desafios da impressão FDM multimaterial. A diferença nos comportamentos térmicos, como expansão e contração, pode fazer com que camadas de um dos materiais empene, mas, o principal, é a fraca adesão entre as camadas de materiais diferentes devido às diferenças nas propriedades químicas e físicas [6, 8, 14, 23].

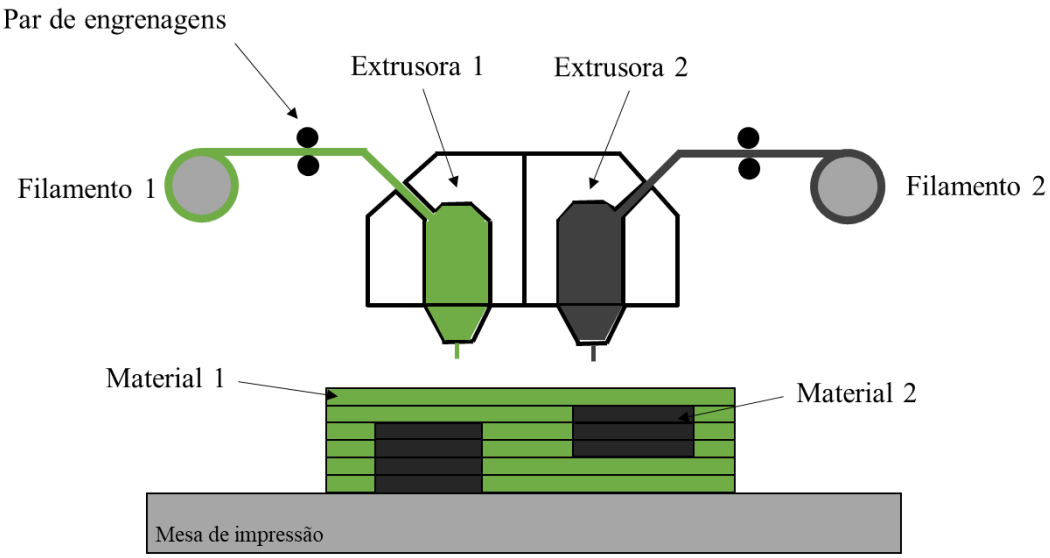


Figura 8 – FDM multimaterial. Fonte: adaptado de [14].

2.3 Envelhecimento

O envelhecimento de um polímero é produzido pela interação entre o material com o meio. Pode ser um processo químico, físico ou a combinação dos dois. No químico, a estrutura do material pode ser modificada em nível molecular. Isso pode implicar, em nível macroscópico, na alteração de suas propriedades mecânicas, químicas, térmicas ou elétricas. Desse modo, é por vezes, sinônimo de degradação [24, 25].

A degradação geralmente é classificada de acordo com o agente que a causa, biótico (causado por organismos presente em um ecossistema) ou abiótico. Tipicamente, a degradação se inicia por fatores abióticos, mas em seguida, processos bióticos podem passar a funcionar em conjunto. Os principais mecanismos de degradação são os seguintes [7, 26, 27]:

- Fotodegradação – Muitos materiais são fotossensíveis e os raios UV geralmente são muito agressivos aos polímeros. A energia transportada pelos fótons pode criar instabilidade em várias moléculas. A transferência pode ser por fotoionização, luminescência, fluorescência ou radiação térmica. As alterações mais comuns apresentadas pelos materiais degradados pela radiação são mudança de cor, superfícies quebradiças e diminuição dos valores das propriedades

mecânicas [28].

- Degradação térmica – Ocorre quando os polímeros começam a sofrer alterações químicas em temperaturas elevadas e sem o envolvimento simultâneo de outro componente. A degradação é completa, com quebra da cadeia principal, se a energia térmica for maior que a energia de ligação da cadeia.
- Degradação mecânica – Pode ocorrer devido a tensões externas (vento e correntezas, por exemplo) ou internas (defeito de fabricação, por exemplo). Frequentemente, a nível macroscópico, os danos não são visíveis imediatamente, mas a nível molecular a degradação pode ter começado.
- Degradação química – Normalmente envolve oxidação (exigindo oxigênio, O_2 ou O_3) ou hidrólise (exigindo água, H_2O). Na oxidação, o oxigênio ataca as ligações covalentes produzindo radicais livres. Esse tipo de degradação depende da estrutura do polímero e pode acontecer simultaneamente à fotodegradação. Na hidrólise, a água divide as ligações covalentes. Ela é dependente da água, temperatura, pH e tempo.
- Biodegradação – Indica a degradação por ação, predominantemente, biológica. O processo de biodegradação é complexo e pode ser subdividido em biodeterioração, biofragmentação e assimilação.

Em geral, o processo de degradação é afeado pelos fatores intrínsecos do polímero, como a estrutura química, cristalinidade, peso molecular, forma e tamanho dos produtos. Mas fatores ambientais externos, como tipo e quantidade de microorganismos, temperatura, exposição a raios UV, pH e salinidade em diferentes águas também podem influenciar a taxa de degradação. Em muitas aplicações, é comum que peças e estruturas sejam expostas a uma combinação desses fatores, e isso acelera o processo de degradação [29].

Existem muitas abordagens para tentar prever a degradação de polímeros. Os estudos podem ser estáticos (em ambientes simulados no laboratório) ou dinâmicos (*in situ*). A abordagem usual é realizar um envelhecimento estático acelerado, aumentando a temperatura, nível de umidade ou pressão [30].

2.3.1 Higroscopia dos polímeros

Os polímeros, em geral, apresentam características hidrofílicas. A entrada de umidade nos polímeros ocorre pela difusão das moléculas de água através do material. Elas são transportadas para o interior dos polímeros devido a movimentos moleculares aleatórios, e as taxas de absorção e difusão dependem da temperatura e teor de umidade inerente [31]. Nos estudos estáticos, a absorção de umidade pode ser realizada por imersão total (com controle da solução) ou em uma atmosfera úmida (com controle da umidade relativa, UR). Além disso, a absorção pode ser feita por um período fixo ou até que o material atinja o equilíbrio com o meio ao qual está exposto.

Como o processo natural de absorção de umidade pode ser muito lento e difícil de alcançar um grau adequado de degradação em prazos práticos, é comum que nos testes empreguem um processo de difusão acelerado com aumento da temperatura [30]. Foram encontrados autores na literatura que exploraram a absorção de umidade no PLA e ABS impresso em 3D através de estudos estáticos acelerados em diferentes meios (água deionizada [31], água destilada [32] e água do mar artificial [33]). Na água do mar natural, Deroiné *et al.* [34] realizaram testes de envelhecimento acelerado em peças de PLA injetadas e compararam com peças imersas em água destilada. A água foi filtrada e renovada em laboratório em diferentes temperaturas, variando de 25 – 50 °C, com o objetivo de prever a vida útil desse material em um ambiente marinho. Os resultados mostraram que a taxa de degradação foi mais rápida na água destilada do que na água do mar, possivelmente devido à ausência de sais minerais. Enquanto os sais minerais presentes na água do mar facilitam a difusão de água no polímero, o aumento da temperatura na água destilada intensifica a mobilidade molecular e acelera reações química, promovendo uma degradação mais rápida em condições controladas. Com relação as propriedades mecânicas, após seis meses de imersão a 25 °C, a ductilidade aumentou para o PLA úmido. Após a secagem, o comportamento retornou ao estado inicial. A 30 e 40 °C, o PLA se mostrou menos dúctil em testes úmidos e a tensão na ruptura diminui. No entanto, no estado seco, o PLA recuperou parcialmente suas propriedades iniciais a 30 °C, mas tornou-se completamente quebradiço a 40 °C. A 50 °C todas as alterações foram intensificadas. Além disso, destacaram que o envelhecimento

em água do mar é semelhante ao da água destilada se for considerado um período de imersão inferior a 120 dias.

Kakanuro e Pochiraju [32] compararam a estabilidade higroscópica de peças impressas em PLA com peças impressas em ABS com o objetivo de estabelecer as condições ambientais e o início da degradação do material, determinada através de medições de absorção e dessorção de umidade e resistência à tração. O envelhecimento (acelerado) foi realizado em água destilada a 50 e 70 °C por 140 dias ou até sua completa degradação. Eles relataram que o PLA impresso em 3D é capaz de absorver água por até 6 dias a 70 °C e 58 dias a 50 °C. Após esse tempo, nessas condições, o PLA se degrada e passa a absorver uma quantidade de umidade substancialmente mais alta, o que impossibilitou os testes de tração. O ABS absorveu cerca de 1,4 % de umidade após condicionamento por 140 dias e não degradou. Os testes de tração revelaram que o módulo diminuiu 38 % e a resistência à tração aumentou 16 % nas amostras envelhecidas em comparação com as não envelhecidas.

Banjo *et al.* [31] avaliaram as alterações nas propriedades mecânicas do PLA devido a absorção de umidade e calor. As amostras foram imersas em água deionizada a 21 e 70 °C. Como esperado, a exposição a umidade em temperaturas elevadas resultou em um aumento da taxa de absorção. O PLA absorveu aproximadamente 0,9 % em peso após 24 h de imersão. Apesar da absorção ter sido mais rápida em temperaturas mais elevadas, a quantidade máxima absorvida a 21 °C foi maior que para as amostras imersas a 70 °C. A resposta mecânica foi avaliada por meio de testes de flexão. O PLA não apresentou mudanças consideráveis na resistência após imersão a 21 °C, com valores permanecendo em torno de 50 MPa e aumentando ligeiramente com imersão prolongada. Na imersão partir de sete dias a 70 °C, no entanto, foi observada uma redução significativa na resistência, indicando degradação mecânica, o que inviabilizou os testes com dados confiáveis.

Menezes *et al.* [33] estudaram o comportamento do PLA impresso em 3D submerso em água do mar artificial em várias temperaturas (22, 40, 50 e 60 °C) entre uma e dez semanas. Os autores concluíram que a taxa de degradação aumentou à medida que o número de dias submerso na água do mar e temperatura aumentaram. Os fatores de aceleração do envelhecimento entre 22 e 40 °C, 22 e 50 °C e 22 e 60 °C foram 1,91, 3,56 e 5,57 respectivamente. Testes de tração foram realizados para evidenciar a degradação

das propriedades mecânicas ao longo do tempo. As amostras secas após imersão se comportaram com ductilidade reduzida em comparação com as amostras úmidas do mesmo tempo de imersão. Com os resultados obtidos, extrapolaram os dados e previram que o PLA pode sofrer uma queda de 10 MPa na resistência ao escoamento por volta de 12 semanas se submerso a 17 °C na água do mar.

Nos estudos dinâmicos, as amostras podem ser imersas no ambiente ao qual será verdadeiramente exposto. Com relação ao ambiente marinho, ele pode ser caracterizado por baixa temperatura, alta salinidade, alta pressão, forças mecânicas (correntes, ondas etc.) e ação de microorganismos. Essas características são influenciadas pela profundidade, sazonalidade e localização geográfica e podem levar a diferenças no desempenho de degradação de um mesmo material [29]. A realização desse tipo de estudo é demorada e complexa e por isso é ainda mais difícil de ser encontrado na literatura. No entanto, é de grande importância industrial para definir a eficácia do material em aplicações específicas.

2.4 Análise térmica

Análise térmica compreende um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância é medida em relação à temperatura T (por meio de aquecimento, resfriamento ou modo isotérmico – mantendo a temperatura constante) ou ao tempo t, enquanto a substância é submetida a um programa de controle específico. Entre as técnicas mais comuns estão a Análise Termogravimétrica (TGA), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória diferencial (DSC), Detecção de gás desprendido (EGA), Análise dínamo-mecânica (DMA) ou Análise termodinâmico-mecânico (DMTA) [35-37].

Nessa dissertação, empregou-se a técnica TGA para avaliar os efeitos do envelhecimento nos compósitos poliméricos, bem como para compará-los com os compósitos do grupo controle. A TGA é uma ferramenta valiosa para caracterizar as propriedades térmicas de compósitos, incluindo a avaliação da degradação dos materiais, a determinação da umidade e a estabilidade térmica. A Figura 9 mostra a curva de

decomposição térmica.

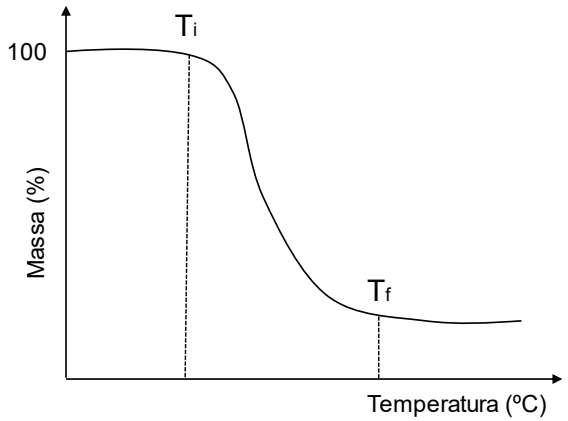


Figura 9 – Curva representativa de decomposição térmica. Fonte: adaptado de [37].

Os termos T_i e T_f desempenham papeis importantes. T_i marca o ponto em que a amostra deixa de ser termicamente estável e começa a liberar substâncias voláteis. Por outro lado, T_f é a temperatura mais baixa que indica que o processo que afeta a variação de massa foi totalmente concluído [35, 37, 38]. No equipamento usado, a taxa de variação da massa em relação à temperatura (dm/dT) ou ao tempo (dm/dt) é referida como Termogravimetria derivativa (DTG). As curvas DTG (Figura 10) aperfeiçoam a resolução e podem ser facilmente comparadas com outras medições, tornando-se particularmente úteis quando os registros de TG apresentam sobreposições devido ao tipo de amostra ou às condições experimentais [38, 39].

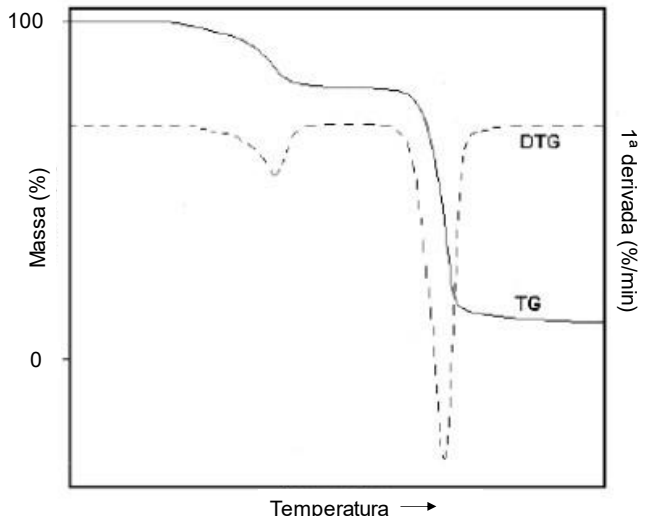


Figura 10 – Curva de decomposição térmica de um material. Fonte: adaptado de [37].

Capítulo 3

Metodologia

A impressão 3D multimaterial pode trazer benefícios e expandir suas aplicações. A possibilidade de aumentar a vida útil de peças em PLA submetidas ao ambiente marinho usando uma cobertura de ABS é de grande interesse para uso no SAASS. Logo, é necessário o ensaio experimental destes materiais de modo a caracterizá-los mecanicamente. Este capítulo detalha os materiais, maquinários e procedimentos utilizados. Cada ensaio é descrito em subcapítulos separados, incluindo normas e conceitos pertinentes.

3.1 Materiais

Dois filamentos termoplásticos foram usados, PLA e ABS. Eles foram adquiridos comercialmente com a GTMax 3D (Americana, SP, Brasil). A Tabela 1 mostra algumas das suas propriedades mecânicas fornecidas pelo fabricante.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos filamentos segundo o fabricante

Material	**Resistência à tração (MPa)**	**Módulo de Young (GPa)**	**Alongamento (%)**
PLA 1,75 mm	53	3,50	6
ABS 1,75 mm	29	0,26	12

3.2 Fabricação dos corpos de prova

Para este estudo, o objetivo foi avaliar o efeito da variação do número de camadas de ABS nas propriedades mecânicas como função do envelhecimento. O método propõe corpos de prova estruturados em sanduíches de ABS-PLA-ABS, ou seja, camadas externas de ABS e núcleo de PLA. Três configurações de sanduíche foram fabricadas para os casos não envelhecidos (*unaged*) e envelhecidos (*aged*), ilustradas na Figura 11:

- A5P5A5: 5 camadas de ABS – 5 camadas de PLA – 5 camadas de ABS;
- A3P9A3: 3 camadas de ABS – 9 camadas de PLA – 3 camadas de ABS;
- 1A13P1A: 1 camada de ABS – 13 camadas de PLA – 1 camada de ABS.

Além das amostras em sanduíche, amostras monomateriais também foram impressas para cada teste. As amostras foram fabricadas individualmente usando uma impressora 3D Ender 3 (Creality 3D, China), como ilustrado na Figura 12.

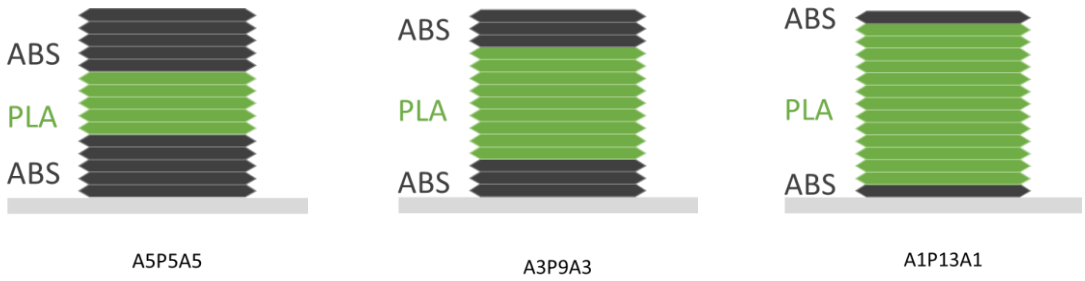


Figura 11 – Configurações dos corpos de prova em sanduíche. Fonte: autor.

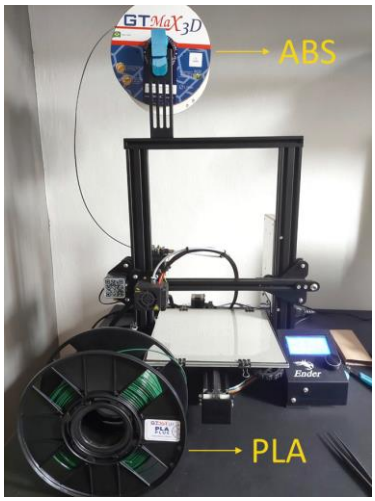


Figura 12 – Máquina e filamentos utilizados. Fonte: autor.

Os parâmetros de impressão foram determinados com base na revisão da literatura e em ensaios laboratoriais internos, cujos detalhes são resumidos na Tabela 2. O ângulo de impressão selecionado foi 0º, considerado a direção preferencial para alcançar alta resistência à tração. Isso foi combinado com um preenchimento de 100% para diminuir vazios internos. Além disso, o fluxo foi ajustado para compensar variações no diâmetro do filamento, visando minimizar possíveis falhas decorrentes de subextrusão [17, 40-43]. O fatiamento do modelo 3D foi realizado no *software* Cura (versão 4.12.1).

Tabela 2 – Parâmetros de impressão.

PARÂMETROS	**VALOR**	
PREENCHIMENTO	**PLA**	**ABS**
Padrão	Line	Line
Ângulo (°)	0	0
Densidade (%)	100	100
Fluxo (%)	110%	110%
VELOCIDADE		
Deslocamento (mm/s)	100	100
Preenchimento (mm/s)	45	45
Preenchimento da 1ª camada (mm/s)	25	25
QUALIDADE		
Altura da camada (mm)	0,2	0,2
N° de paredes	3	3
TEMPERATURA		
Mesa (°C)	105	105
Bico (°C)	210	230

3.3 Envelhecimento

As amostras foram lançadas no mesmo Observatório Submarino que o SAASS. Os Observatórios estão instalados nas áreas de acesso aos principais portos que prestam suporte às atividades marítimas para a região do Pré-Sal a uma profundidade aproximada de 19 a 25 metros, a depender da Ordem de Serviço, considerando variação de maré de

+/- 1 m pela medição dos mergulhadores (Figura 13). O período médio de lançamento é de 60 dias, podendo variar devido a condições climáticas e marítimas.

Foram realizados dois lançamentos. O primeiro, com os corpos de prova de flexão, foi realizado no dia 17/03/2022 e o resgate foi feito no dia 26/05/2022 (70 dias). O segundo lançamento, com os corpos de prova de tração e ILSS, foi realizado no dia 31/05/2022 e o resgate no dia 03/08/2022 (64 dias).

Os corpos de prova foram envolvidos individualmente em uma malha flexível de nylon e presos em um tubo para facilitar o transporte e instalação no Observatório Submarino, como mostrado na Figura 14.

Após o resgate, realizou-se uma limpeza superficial dos corpos de prova para retirada dos sedimentos marinhos acumulados (Figura 15) e possibilitar a realização dos ensaios mecânicos, descritos na seção 3.4.



Figura 13 – Observatório Submarino. Fonte: autor.



Figura 14 – Preparação dos corpos de prova para lançamento. Fonte: autor.



Figura 15 – Limpeza dos CPs recém retirados do mar. Fonte: autor.

3.4 Ensaios

Foram conduzidos três tipos distintos de ensaios mecânicos, a saber: tração, flexão e resistência ao cisalhamento interlaminar (*Interlaminar Shear Strength* – ILSS). Cada um dos testes seguiu as diretrizes de normas específicas que definem parâmetros como geometria das amostras, velocidade de ensaio, procedimentos de tratamento e apresentação de dados, bem como a nomenclatura dos modos de falha.

Além disso, foram conduzidos mais dois tipos de ensaios. O primeiro envolveu a absorção de água destilada, com o objetivo de comparar as propriedades mecânicas das amostras impressas com seus padrões de difusão. O segundo tipo de ensaio foi a análise termogravimétrica (TGA), realizada para caracterizar as propriedades térmicas dos materiais.

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Compósitos e Adesivos (LADES) do CEFET/RJ (Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca).

A seguir são apresentadas as descrições detalhadas de cada um desses ensaios.

3.4.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração compreende a aplicação de uma força axial progressiva em um corpo de prova até que ocorra sua ruptura, permitindo o registro contínuo da carga e do deslocamento ao longo do processo. Os ensaios foram realizados na direção longitudinal, a 0º, que corresponde à direção principal da aplicação de carga.

Esse procedimento gera um gráfico representando a relação entre tensão e deformação, do qual pode-se extrair informações como tensão máxima, tensão nominal, tensão de escoamento, tensão de ruptura e módulo de *Young*.

Os ensaios foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios Instron® 5966 (Norwood, Massachusetts, EUA), equipada com uma célula de carga de 10 kN, a uma taxa de 1 mm/min e em condições de temperatura ambiente. Para medição precisa da deformação, utilizou-se um extensômetro tipo *clip gauge*, como ilustrado na Figura 16. O protocolo de ensaio seguiu as diretrizes estabelecidas pela norma ASTM D3039. Uma representação de um corpo de prova conforme essa norma pode ser visualizada na Figura 17a.

Destaca-se que, para cada caso não envelhecido, um mínimo de cinco amostras foi submetido ao ensaio, enquanto para os casos envelhecidos, sete amostras foram avaliadas.

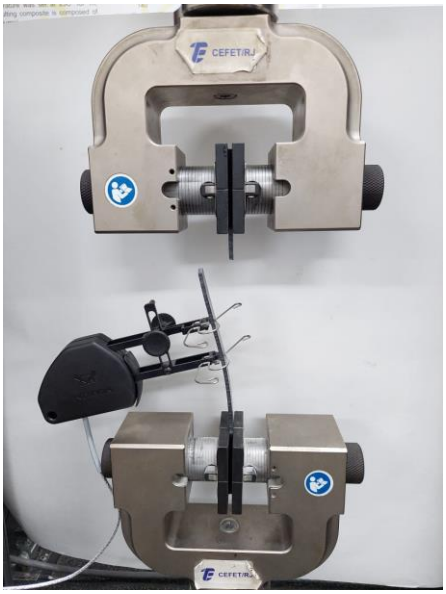


Figura 16 – Exemplo do ensaio de tração. Fonte: autor.

3.4.2 Ensaio de flexão

A determinação das propriedades de flexão dos corpos de prova fabricados por impressão 3D foi realizada por meio do ensaio de flexão em três pontos. Neste ensaio, o corpo de prova é posicionado entre dois apoios separados por uma distância específica, e uma carga é gradualmente aplicada perpendicularmente à sua superfície.

Os ensaios foram conduzidos de acordo com as diretrizes estabelecidas pela norma ASTM D790 (corpo de prova representativo na Figura 17b), em uma máquina universal de ensaios Instron® 5966, com uma distância de 120 mm entre os pontos de apoio (conforme Figura 18), uma taxa de deformação de 1 mm/min e uma célula de carga de 1 kN. Os testes foram encerrados quando o corpo de prova atingiu o ponto de falha ou quando os limites da máquina de ensaio foram alcançados.

Importante mencionar que, para cada cenário não envelhecido, um mínimo de cinco amostras foi submetido ao ensaio, enquanto para os casos envelhecidos, foram testadas sete amostras.

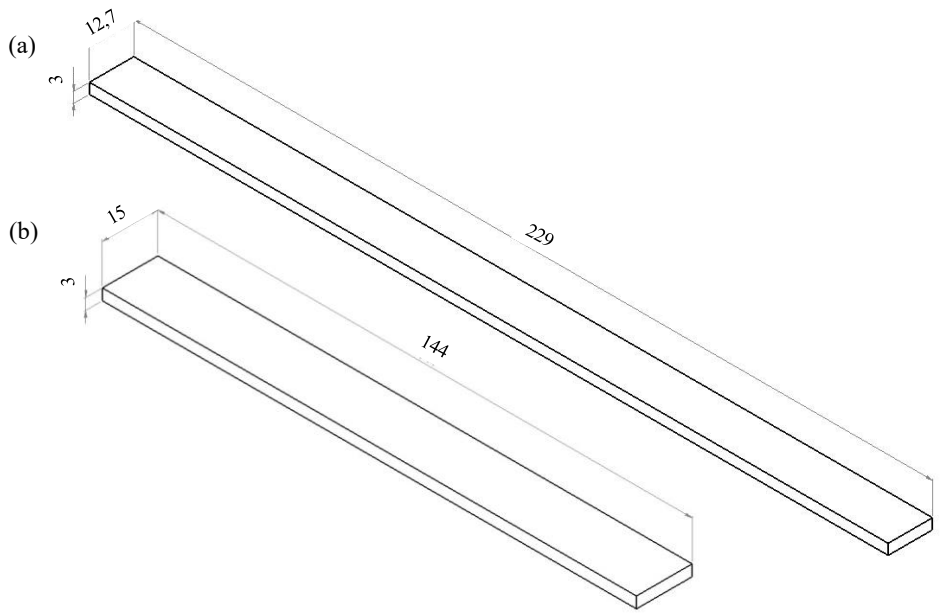


Figura 17 – Corpos de prova com medidas em mm: a) tração, b) flexão. Fonte: autor.



Figura 18 – Exemplo do ensaio de flexão. Fonte: autor.

3.4.3 ILSS

O teste de ILSS (Interlaminar Shear Strength) é um ensaio mecânico usado para medir a resistência ao cisalhamento interlaminar em materiais compósitos laminados. Nessa pesquisa, o objetivo foi de avaliar a qualidade da adesão entre as camadas multimateriais das peças impressas em 3D.

O teste de ILSS é muito semelhante ao ensaio de flexão, com diferença apenas na taxa comprimento/espessura. A célula de carga usada foi de 10 kN. A norma utilizada foi a ASTM D2344. As Figura 19 eFigura 20 ilustram uma representação do teste e do corpo de prova, respectivamente.

É importante ressaltar que, para o grupo controle, um mínimo de seis amostras foi submetido ao ensaio, enquanto para o grupo envelhecido, oito amostras foram avaliadas. Além disso, é relevante mencionar a abordagem adotada para os corpos de prova multimateriais neste teste específico. Esses corpos de prova foram fabricados com um

material diferente em cada camada, alternando entre PLA e ABS, repetindo esse padrão até completar 15 camadas (Figura 21). Essa escolha foi feita em vez de utilizar as três configurações distintas (Figura 11) com o objetivo de assegurar que a falha ocorresse na interface multimaterial.



Figura 19 – Exemplo de teste ILSS. Fonte: autor.

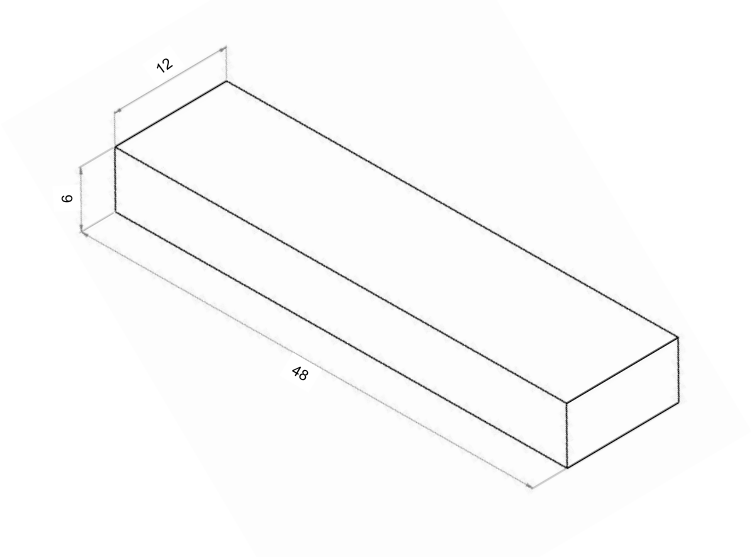


Figura 20 – Corpo de prova ILSS com medidas em mm. Fonte: autor.

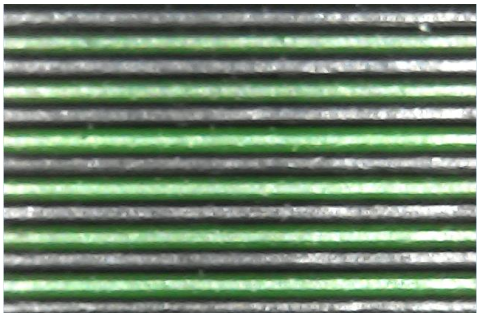


Figura 21 – Configuração das camadas do corpo de prova multimaterial para o teste ILSS, no qual verde é PLA e preto é ABS. Fonte: autor.

3.4.4 Absorção

Antes do início do ensaio de absorção, é necessário certificar que os materiais estão em estado de menor grau de umidade possível absorvido do ambiente. Com esse objetivo, os CPs foram colocados para secar em um recipiente hermético com sílica gel azul por 24 horas até o início dos testes. O recipiente foi inserido dentro de uma estufa de esterilização com circulação de ar forçada, marca LUCADEMA (LUCA-82/100), para que o ambiente de secagem tenha a umidade e a temperatura controladas. Foram fabricadas três amostras de cada configuração multimaterial (A1P13A1, A3P9A3 e A5P5A5) com as dimensões de 40 x 40 x 3 mm, como mostra a Figura 22.

Após o período na sílica, os CPs foram pesados e inseridos separadamente por grupos em recipientes herméticos contendo água destilada (Figura 23). Os recipientes foram mantidos à temperatura controlada de 25 ºC.

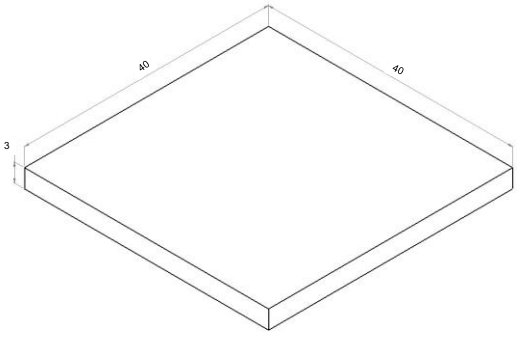


Figura 22 - Corpo de prova de absorção com medidas em mm. Fonte: autor.



Figura 23 – Ensaio de absorção. Fonte: autor.

O controle da periodicidade das medições de massa foi embasado na norma ASTM D5229 e nos artigos estudados na revisão bibliográfica [31, 32, 34, 44-46]. É esperado que, nos períodos iniciais de medição, a taxa de absorção nos materiais poliméricos seja alta devido a fatores como capilaridade e maior gradiente de concentração de umidade entre o interior do material e o meio no qual está inserido.

Inicialmente, as amostras foram medidas em intervalos de 1h. Respectivamente, os períodos se desenvolveram para 3, 12, 24 e 168h. O curto intervalo inicial entre medições foi escolhido visando obter maior número de aferições neste período, portanto, melhorando a confiabilidade dos dados.

Durante os processos de pesagem, os materiais foram retirados dos recipientes somente durante o tempo necessário para medição, entre um e dois minutos. No processo de pesagem foi utilizado papel absorvente comum para retirar o excesso de líquido nas superfícies do CPs, em seguida eles foram pesados e imediatamente devolvidos aos recipientes. A balança utilizada foi uma balança eletrônica digital, marca EVEN, modelo BL-2200BS-BI, d = 0,01 g (Figura 24). A retirada e pesagem dos CPs foram realizadas por grupos de cada tipo de material, sempre na mesma ordem e metodologia com o objetivo de manter o período de imersão dos diferentes espécimes e menor tempo de pesagem.

Acompanhando o desenvolvimento de absorção através da plotagem das medições

em um gráfico relacionando o ganho percentual médio de massa e a raíz quadrada do tempo de imersão, foram seguidas as medições até o período de seis meses.



Figura 24 – Balança digital. Fonte: autor.

3.4.5 Análise térmica

A TGA foi realizada em uma máquina NETZSCH TG 209 F3 Tarsus (Netzsch-Gerätebau GmbH, Alemanha). Os CPs impressos com um único material foram cortados com aprox. 8 – 10 mg e os multimateriais com aprox. 20 – 30 mg. Utilizou-se um cadinho de alumina (Al2O3) e a faixa de temperatura usada foi de 30 ºC a 600 ºC com taxa constante de 10 ºC/min sob atmosfera de nitrogênio (20 ml min^{-1}). Utilizou-se o programa NETZSCH Proteus Thermal Analysis para registrar as curvas de degradação dos materiais em função do tempo e da temperatura e seus respectivos picos.



Figura 25 – Máquina de TGA [38].

Capítulo 4

Resultados e discussão

Nesse capítulo, são apresentados os dados das propriedades dos materiais obtidas, acompanhado de tabelas, gráficos e análises.

4.1 Efeito da hibridização nas propriedades mecânicas

4.1.1 Tração

A Figura 26 apresenta as curvas representativas de tensão-deformação em tração para todos os CPs testados em função da arquitetura de hibridização, com cada curva cuidadosamente escolhida para ser representativa do desempenho de um material específico com base em critérios como consistência dos resultado, enquanto a Figura 27 fornece os dados quantitativos dos testes, com base na média de cinco CPs. Os resultados numéricos gerais podem ser vistos na Tabela 3.

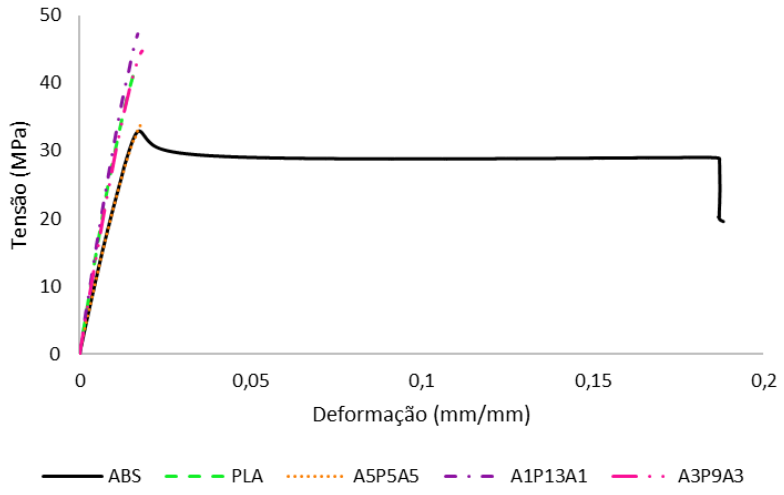
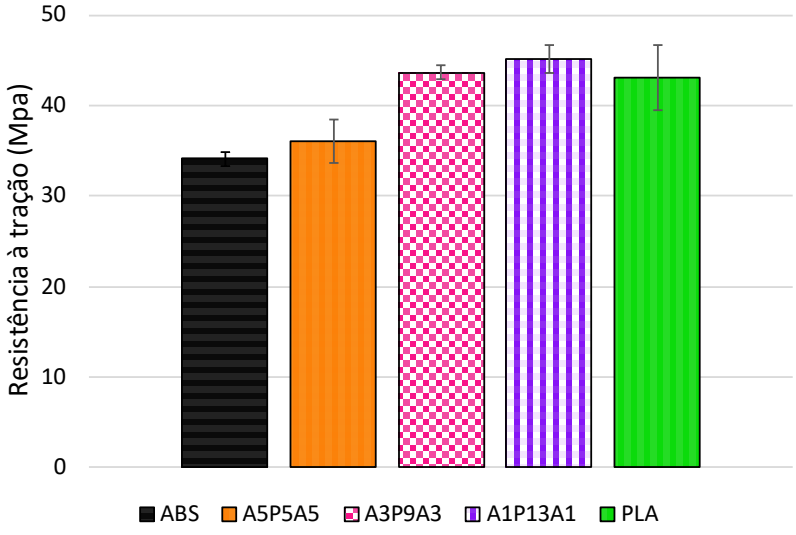
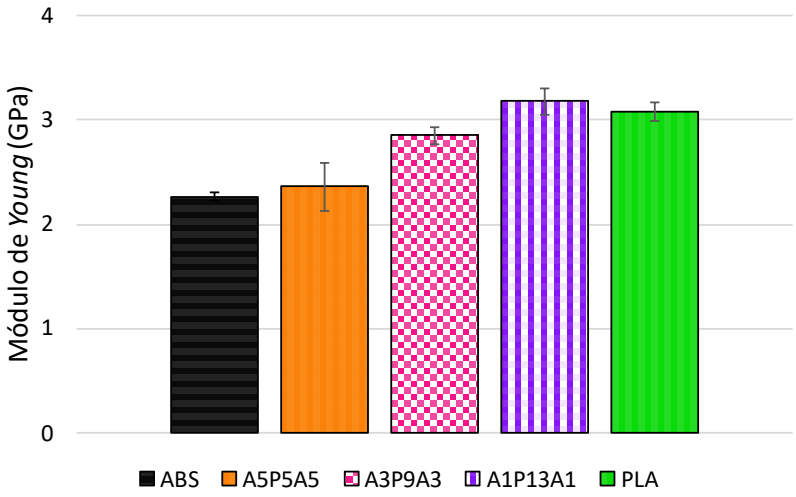


Figura 26 – Curvas representativas tensão-deformação em tração do grupo controle. Fonte: autor.



(a)



(b)

Figura 27 – Dados quantitativos em tração como função da hibridização: a) resistência à tração, b) módulo de *Young*. Fonte: autor.

Como observado na Figura 26, o comportamento geral dos CPs até a falha foi frágil, como esperado, principalmente devido à fragilidade inerente do núcleo de PLA. A partir da Figura 27a, observa-se uma tendência notável de aumento da resistência à tração com o aumento do número de camadas de PLA. Exceto pelos espécimes A5P5A5, que não apresentaram variação significativa em relação ao ABS puro, as configurações multimateriais demonstraram melhorias em comparação ao ABS puro.

As configurações A1P13A1 e A3P9A3, em particular, apresentaram melhorias

consideráveis, mostrando aumentos de cerca de 32% e 28%, respectivamente, em relação ao ABS puro. Em comparação com o PLA puro, essas configurações alcançaram um platô na resistência à tração, indicando uma efetiva combinação de propriedades desses materiais [41]. Notavelmente, mesmo a configuração A5P5A5, que não mostrou uma melhora significativa em relação ao ABS puro, manteve suas propriedades, indicando uma estabilidade razoável nesse contexto híbrido. No contexto dos casos multimateriais, a configuração A5P5A5 exibiu uma variação de cerca de 22% em relação às outras duas.

A Figura 27b apresenta o módulo de Young em um formato de gráfico de barras. Conforme indicado pelos resultados de resistência à tração, a rigidez do material aumentou com um maior número de camadas de PLA no núcleo, como esperado. A maior rigidez foi registrada para a configuração A1P13A1 (3,18 GPa), com uma diferença de aproximadamente 12% e 35% em comparação com as configurações A3P9A3 e A5P5A5, respectivamente. Isso pode ser atribuído à combinação de menos camadas de ABS e um maior número de camadas de PLA, que possuem propriedades superiores [43], conforme indicado na Tabela 1. Em comparação com o ABS puro, os CPs A1P13A1 e A3P9A3 apresentaram melhorias na rigidez de cerca de 40% e 25%, respectivamente, enquanto A5P5A5 não apresentou variação significativa. Em comparação com o PLA puro, os grupos A1P13A1 e A3P9A3 não apresentaram variações substanciais (abaixo de 10%), mas os CPs A5P5A5 experimentaram uma diminuição de aproximadamente 30%, devido à menor rigidez do material ABS.

A significativa redução na deformação na falha dos CPs multimateriais pode ser atribuída à fragilidade do núcleo de PLA, que controla a deformação na falha, especialmente quando comparado ao ABS, que é mais dúctil, usado nas camadas externas da estrutura tipo sanduíche. Essa redução na deformação do PLA quando exposto a ambientes aquosos está em conformidade com observações encontradas na literatura [47]. É importante notar que a tendência de platô observada na Figura 27, do A3P9A3 ao PLA puro, sugere a possibilidade de fabricar um material com menor entrada de umidade devido ao envelope de ABS, enquanto preserva as propriedades mecânicas superiores do PLA, que é mais sensível à degradação ambiental.

Tabela 3 – Dados trativos em função da hibridização.

Material	**Resistência à tração (MPa)**	**Módulo de *Young* (GPa)**	**Alongamento (mm/mm)**
ABS	34,11 ± 0,80	2,27 ± 0,04	0,14
A5P5A5	36,04 ± 2,38	2,36 ± 0,23	0,03
A3P9A3	43,66 ± 0,84	2,85 ± 0,08	0,02
A1P13A1	45,11 ± 1,50	3,18 ± 0,13	0,02
PLA	43,11 ± 3,59	3,08 ± 0,08	0,02

4.1.2 Flexão

A Figura 28 apresenta as curvas representativas de tensão-deformação em flexão para todos os CPs testados como função da arquitetura de hibridização, com cada curva cuidadosamente escolhida para ser representativa do desempenho de um material específico com base em critérios como consistência dos resultado, enquanto a Figura 29 e Tabela 4 apresentam os dados quantitativos dos testes com base na média de cinco CPs.

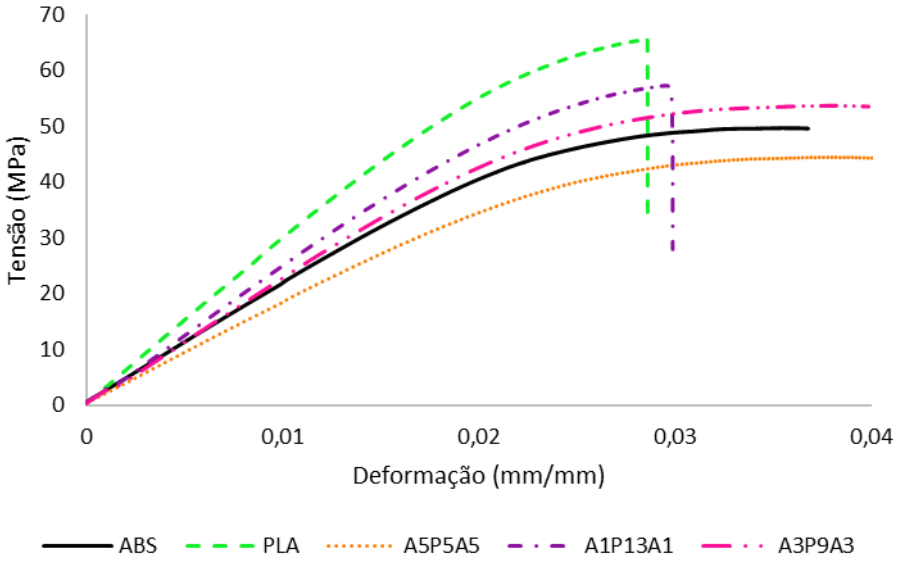
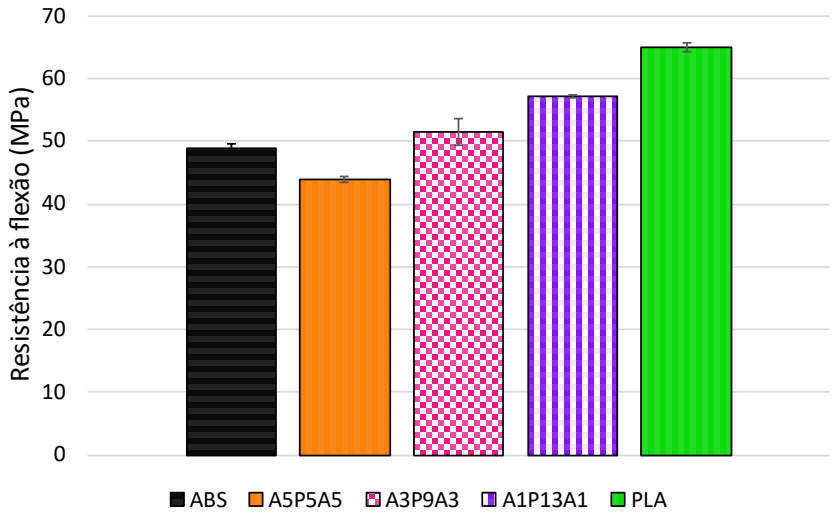
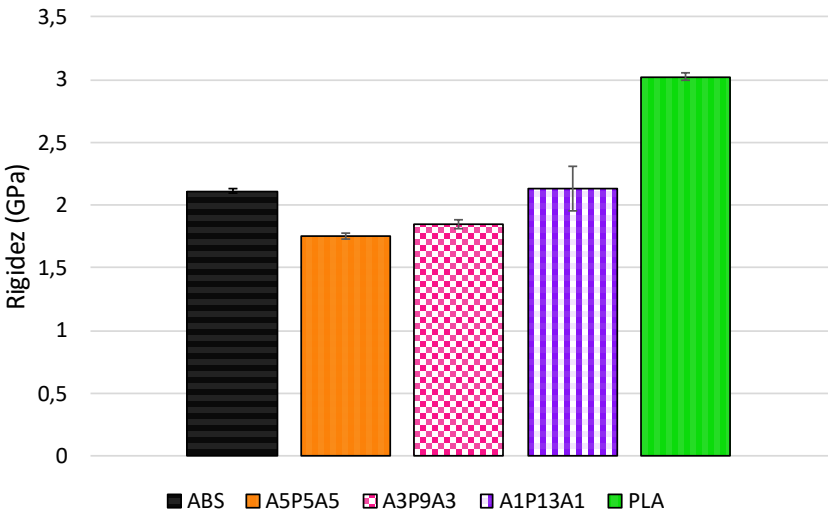


Figura 28 – Curvas representativas tensão-deformação em flexão do grupo controle. Fonte: autor.

A partir da Figura 28, observa-se que os CPs multimateriais exibiram comportamentos distintos. A curva representativa da configuração com um menor número de camadas de ABS (A1P13A1) assemelhou-se à curva do PLA puro, enquanto as outras duas configurações apresentaram comportamento semelhante à curva do ABS puro. Isso ocorre devido ao maior número de camadas de PLA, que possuem propriedades mecânicas superiores [43] e estão mais próximas das camadas que experimentam tensão e compressão máximas (camadas externas).



(a)



(b)

Figura 29 – Dados quantitativos em flexão como função da hibridização: a) resistência à flexão, b) rigidez. Fonte: autor.

A partir da Figura 29a, observou-se um padrão geral de aumento da resistência à flexão à medida que o número de camadas de PLA aumenta, como evidenciado pelas variações de 12% e 16% nas configurações A5P5A5 e A1P13A1, respectivamente, em relação ao ABS puro. No entanto, a configuração A3P9A3 não apresentou uma variação significativa em relação ao ABS puro. Além disso, ao comparar com o PLA puro, as variações de A5P5A5, A3P9A3 e A1P13A1 foram de aproximadamente 48%, 26% e 14%, respectivamente. Essas variações indicam que há uma tendência geral de aumento da resistência à flexão com o aumento do número de camadas de PLA. Ao comparar as amostras multimateriais entre si, observou-se que A3P9A3 e A1P13A1 exibiram variações mínimas e não significativas em termos de resistência à flexão. Essa consistência sugere uma resposta semelhante dessas configurações em relação ao comportamento mecânico, apesar das diferenças nas proporções de PLA e ABS. Por outro lado, a configuração A5P5A5 mostrou-se cerca de 17% inferior em relação a essas duas.

A partir da Figura 29b, podem ser observados dados quantitativos do módulo de flexão. A maior rigidez foi observada na configuração A1P13A1 (2,13 GPa), com uma variação de aproximadamente 21% e 16% em comparação com as configurações A5P5A5 e A3P9A3, respectivamente. Quando comparado ao ABS puro, a única configuração que não variou foi a A1P13A1, enquanto em comparação com o PLA puro, todas as configurações apresentaram variações significativas.

Tabela 4 – Dados flexurais em função da hibridização.

Material	**Resistência à flexão (MPa)**	**Módulo de flexão (GPa)**	**Alongamento (mm/mm)**
ABS	49,00 ± 0,55	2,11 ± 0,02	0,04
A5P5A5	43,93 ± 0,39	1,75 ± 0,02	0,04
A3P9A3	51,51 ± 2,04	1,84 ± 0,04	0,04
A1P13A1	57,11 ± 0,22	2,13 ± 0,17	0,03
PLA	64,97 ± 0,77	3,02 ± 0,02	0,03

4.1.3 ILSS

A Figura 30 exibe curvas representativas dos testes de resistência ao cisalhamento interlaminar para todos os CPs testados, variando de acordo com a arquitetura de hibridização. Cada curva foi cuidadosamente selecionada para representar o desempenho dos materiais com base em critérios como consistência dos resultados. Enquanto isso, a Figura 31 e Tabela 4 fornecem os dados quantitativos desses testes com base na média de seis CPs.

A análise da Figura 30 revela a tendência frágil do PLA em comparação com a natureza mais dúctil do ABS. Além disso, observa-se que o comportamento do multimaterial é predominantemente controlado pela característica frágil do PLA, apesar da presença conjunta do ABS. Esta observação sugere que, mesmo em configurações multimateriais, a influência do material mais frágil permanece predominante, contribuindo para um comportamento mais frágil no conjunto.

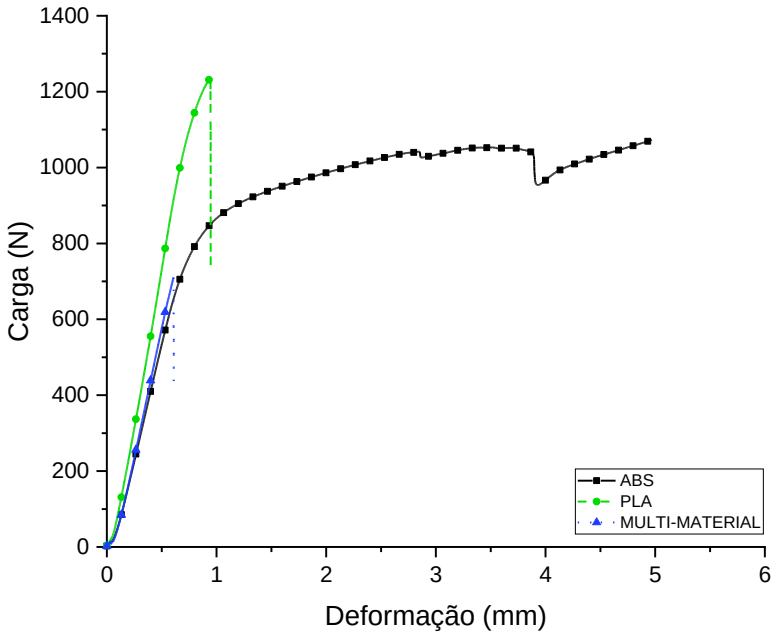


Figura 30 – Curvas representativas dos testes de ILSS. Fonte: autor.

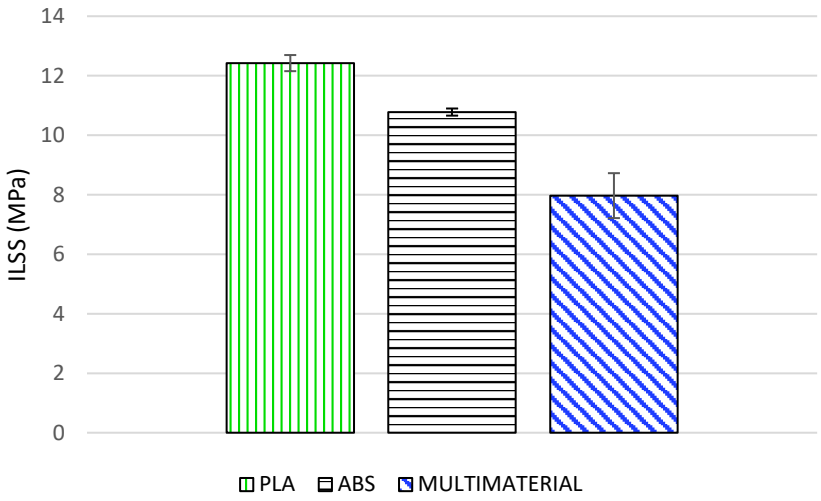


Figura 31 – Dados quantitativos dos testes ILSS. Fonte: autor.

Em linhas gerais, observa-se que o PLA demonstra boa adesão entre camadas, enquanto a qualidade de adesão do ABS pode ser sensivelmente influenciada por parâmetros de impressão, com a temperatura desempenhando um papel crucial [48], como indicado pela Figura 31. A resistência interlaminar do ABS atingiu 10,78 MPa, cerca de 15% inferior à do PLA. Na configuração multimaterial, essa diferença foi ampliada de forma notável, atingindo aproximadamente 62% em relação ao PLA e 40% em relação ao ABS. Essa expressiva variação na resistência ao cisalhamento sublinha de forma contundente a complexidade extrema do estado de tensão inerente ao multimaterial [49]. É crucial ressaltar que esta abordagem, única em sua configuração específica com alternância entre camadas de ABS e PLA, foi para garantir que a falha ocorresse na interface multimaterial.

Tabela 5 – Dados dos testes de ILSS em função da hibridização.

Material	**Resistência ao cisalhamento (MPa)**
PLA	12,42 ± 0,27
ABS	10,78 ± 0,12
Multimatrial	7,67 ± 0,76

4.1.4 Análise térmica

A Figura 32 mostra as curvas da TGA e a Figura 33 as curvas DTG. Tabela 6 indica a Temperatura inicial de decomposição (T_{IDT}), Temperatura final de decomposição (T_{FDT}) e resíduo carbonizado dos materiais estudados sem o efeito do envelhecimento. Esses parâmetros podem expressar a estabilidade térmica dos compósitos.

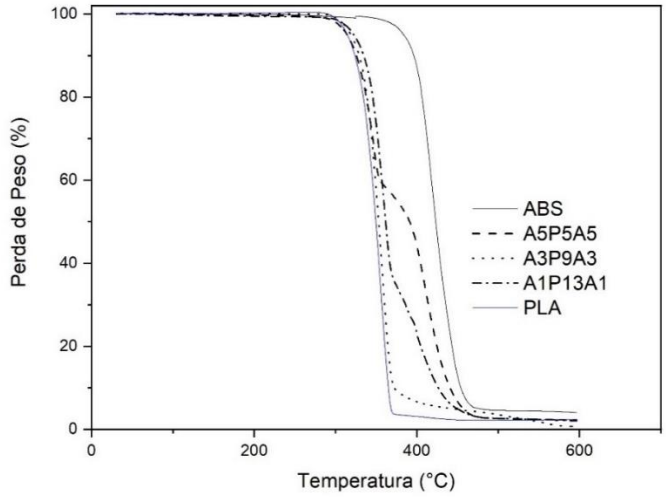


Figura 32 – Curva TG de todas as configurações sem o efeito da água do mar. Fonte: autor.

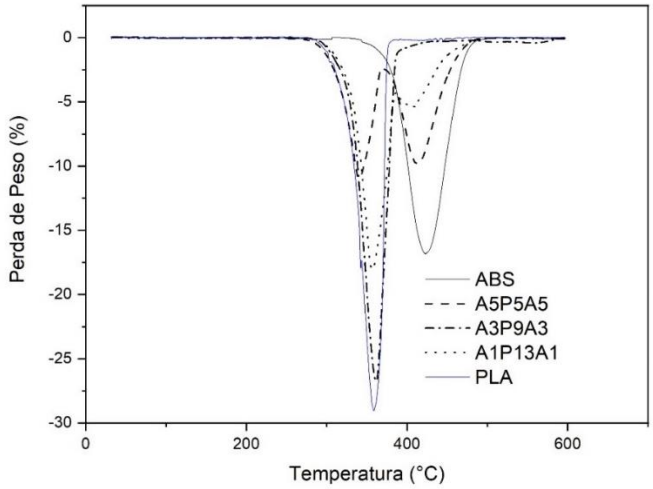


Figura 33 – Curvas DTG de todas as configurações sem o efeito da água do mar. Fonte: autor.

Os resultados revelaram que o ABS puro apresentou uma T_{IDT} mais elevado em

comparação ao PLA puro, com valores de 401 ºC e 332 ºC, respectivamente. Além disso, observou-se que o aumento no número de camadas de PLA resultou em uma diminuição tanto na T_{IDT} quanto na T_{FDT} em comparação com o PLA puro. Essa tendência também foi refletida na diminuição da massa residual conforme o número de camadas de PLA aumentava, como ilustrado na Tabela 6. Esses achados estão em concordância com a literatura, onde materiais compostos de ABS frequentemente demonstram valores mais elevados de manuseio térmico em comparação com o PLA [50]. Em estudos anteriores [51, 52], foi relatado que o PLA puro exibia uma temperatura máxima de degradação de 316 ºC, com 0% de massa residual em termos de porcentagem de resíduo de carbono.

Além disso, a combinação de diferentes polímeros sugere a existência de mecanismos de degradação distintos para cada um, como evidenciado na configuração A5P5A5. Por fim, tanto o ABS quanto o PLA puros exibiram uma leve evaporação no início do processo de degradação, antes da perda significativa de massa, e esse comportamento está relacionado à presença de moléculas de água absorvidas pela amostra [46].

Tabela 6 – Análise dos dados da TGA das amostras sem o efeito da água do mar.

Material	**T_{IDT} (ºC)**	**T_{FDT} (ºC)**	**DTG (ºC)**	**Massa residual (%)**
ABS	401	429	423	4,08
A5P5A5	329	374	340	2,25
A3P9A3	334	369	357	1,74
A1P13A1	327	402	352	2,10
PLA	332	356	355	2,40

4.2 Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas

Para contextualizar os resultados obtidos, é importante relembrar que os CPs foram lançados no mar, a uma profundidade de 19 a 25 metros, em áreas estratégicas de acesso aos principais portos que sustentam as operações do Pré-Sal. Foram realizados dois lançamentos distintos. No primeiro, foram inseridos os CPs de flexão e recuperados após 70 dias de imersão. O segundo, continha os CPs de tração e ILSS, resgatados após 64 dias de imersão.

4.2.1 Tração

A Figura 34 apresenta as curvas representativas tensão-deformação em tração em função do envelhecimento para todos os corpos de prova testados. A Figura 35 e Tabela 7 apresentam os dados quantitativos dos testes de tração tanto para os CPs não envelhecidos (controle) quanto para os envelhecidos. Para os CPs envelhecidos, os dados representam a média de sete corpos de prova, o que assegura uma maior representatividade dos resultados e atenua possíveis variações individuais.

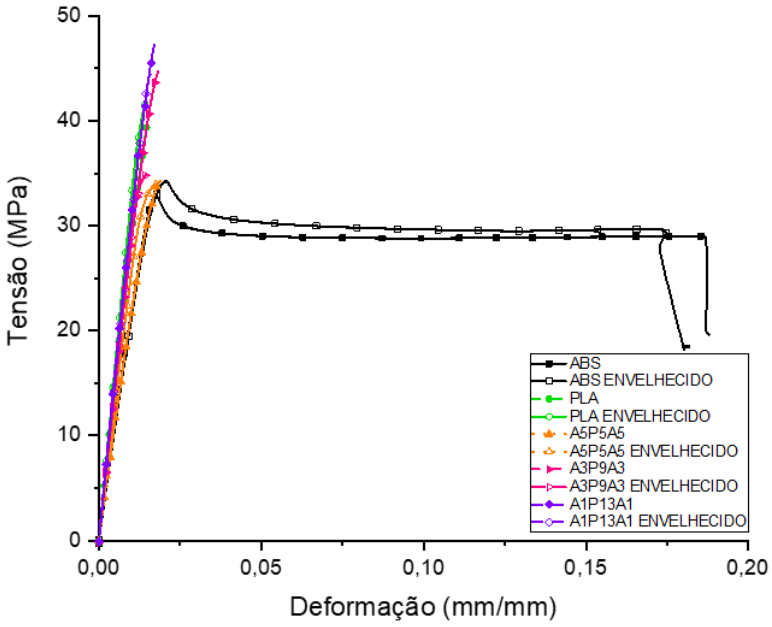
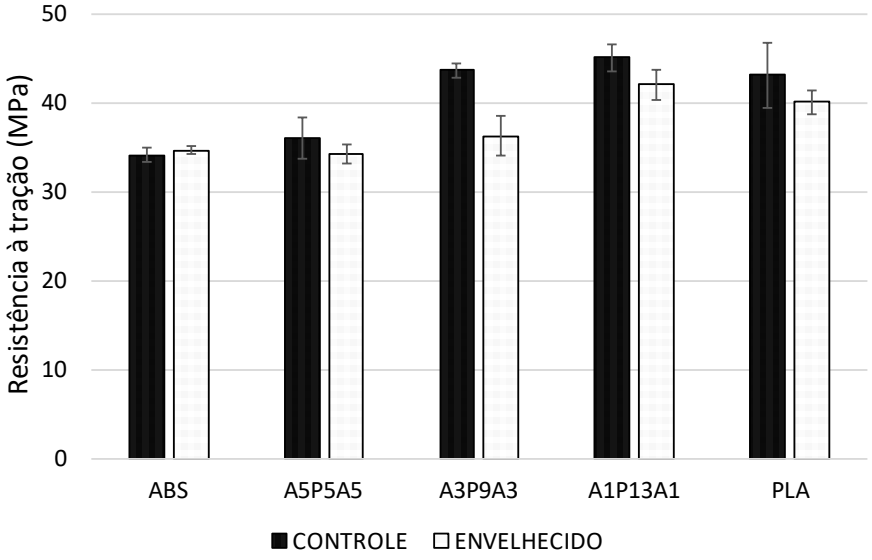
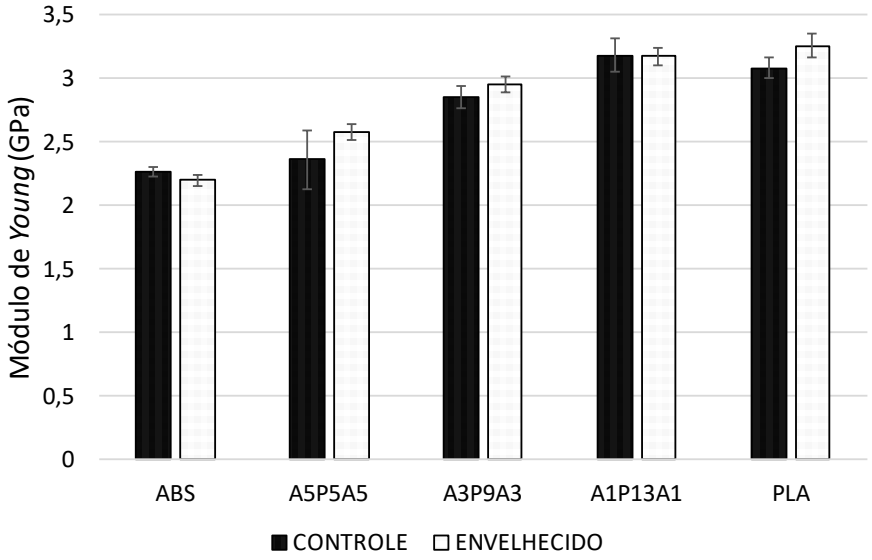


Figura 34 - Curvas representativas tensão-deformação em tração dos grupos controle e envelhecido. Fonte: autor.



(a)



(b)

Figura 35 – Dados quantitativos em tração como função do envelhecimento: a) resistência à tração, b) módulo de *Young*. Fonte: autor.

Na Figura 35a, observa-se que a configuração A1P13A1 apresentou um aumento significativo na resistência à tração, aproximadamente 21% maior que o ABS, sugerindo que o processo de envelhecimento não comprometeu as propriedades de tração dessa configuração, mas possivelmente induziu melhorias, como aumento na cristalinidade ou interações entre as camadas de ABS e PLA. No caso do PLA, a configuração A5P5A5 apresentou uma queda de cerca de 17% na resistência à tração. Esta diminuição pode ser

explicada por possíveis efeitos de degradação na interface entre os materiais, que enfraqueceram a matriz polimérica ao invés de fortalecê-la. Entre as configurações multimateriais, as configurações A5P5A5 e A3P9A3 não apresentaram variação significativa, mas, quando comparadas à A1P13A1, as diferenças foram de 23% e 16%, respectivamente. A única configuração que foi significativamente impactada pelo envelhecimento na água do mar foi a A3P9A3, que teve uma queda de 20% na resistência à tração em relação ao seu grupo controle. Essa queda pode estar relacionada à absorção de água pela interface PLA/ABS e pelas camadas de PLA, que é conhecido por ser mais suscetível à hidrólise e à degradação em ambientes úmidos.

Já na Figura 35b, observam-se os módulos de *Young*. Os materiais envelhecidos mostraram um comportamento similar ao do grupo controle, com um aumento de rigidez proporcional ao número de camadas de PLA. Esse comportamento pode estar relacionado a um aumento da cristalinidade nas camadas de PLA, fenômeno esperado com o envelhecimento, que contribui para uma maior rigidez [34, 53]. A configuração A1P13A1 apresentou um aumento expressivo de 44% no módulo de *Young* em comparação com o ABS, enquanto A3P9A3 e A5P5A5 mostraram incrementos de 34% e 17%, respectivamente. Essa tendência reflete o papel predominante do PLA na rigidez do compósito. Quando comparados ao PLA puro, apenas a configuração A5P5A5 apresentou uma diminuição de aproximadamente 26% na rigidez, o que pode estar relacionado a uma interação entre as camadas que comprometeu a integridade do material. Ao comparar os grupos controle e envelhecidos, notou-se que o envelhecimento na água do mar não alterou de forma significativa o módulo de *Young*. Esse resultado pode ser atribuído ao tempo relativamente curto de exposição, uma vez que a literatura sugere que os efeitos mais marcantes do envelhecimento em água são observados após oito semanas de imersão [33, 53].

Tabela 7 – Dados trativos antes e depois do envelhecimento.

Material	**Resistência à tração (MPa)**	**Módulo de *Young* (GPa)**	**Alongamento (mm/mm)**
ABS	34,11 ± 0,80	2,27 ± 0,04	0,14
ABS ENVELHECIDO	34,67 ± 0,46	2,20 ± 0,04	0,11
A5P5A5	36,04 ± 2,38	2,36 ± 0,23	0,03
A5P5A5 ENVELHECIDO	34,27 ± 1,04	2,58 ± 0,06	0,04

Tabela 7 – Dados trativos antes e depois do envelhecimento (Continuação).

Material	**Resistência à tração (MPa)**	**Módulo de *Young* (GPa)**	**Alongamento (mm/mm)**
A3P9A3	43,66 ± 0,84	2,85 ± 0,08	0,02
A3P9A3 ENVELHECIDO	36,31 ± 2,21	2,95 ± 0,06	0,03
A1P13A1	45,11 ± 1,50	3,18 ± 0,13	0,02
A1P13A1 ENVELHECIDO	42,08 ± 1,67	3,18 ± 0,07	0,01
PLA	43,11 ± 3,59	3,08 ± 0,08	0,02
PLA ENVELHECIDO	40,08 ± 1,40	3,26 ± 0,10	0,02

4.2.2 Flexão

A Figura 36 apresenta as curvas representativas tensão-deformação em flexão em função do envelhecimento para todos os corpos de prova testados. A Figura 37 e Tabela 8 apresentam os dados quantitativos dos testes de flexão para ambos os casos gerais, não envelhecidos e envelhecidos. É importante notar que, para os CPs envelhecidos, os dados representam uma média de sete corpos de prova.

A partir da Figura 37a, observou-se que, após o envelhecimento, a única configuração que variou significativamente em comparação com o ABS foi a A1P13A1, com um aumento de aproximadamente 18%. Isso sugere que uma única camada de ABS em cada extremidade apresentou propriedades de barreira suficientes para proteger as camadas interiores de PLA, enquanto mais camadas podem ter suas propriedades de barreira anuladas pela absorção de água no espaço interlaminar. Entre os multimateriais, não foi observada uma diferença significativa entre as configurações A5P5A5 e A3P9A3, bem como entre as configurações A3P9A3 e A1P13A1. No entanto, a configuração A5P5A5 apresentou uma diminuição na resistência à flexão de aproximadamente 13% em comparação com os espécimes A1P13A1. Comparando os dois casos gerais, controle e envelhecido, o ABS não mostrou variação significativa, enquanto o PLA puro sofreu uma diminuição de aproximadamente 22% na resistência máxima à flexão [32, 54].

A Figura 37b apresenta os dados quantitativos do módulo de flexão para os dois

casos gerais. Semelhante à resistência à flexão, a única configuração que mostrou variação significativa em comparação com o ABS foi aquela com o maior número de camadas de PLA (A1P13A1), com um aumento de aproximadamente 18%. Mais uma vez, sugere-se que esse caso, que apresentou os melhores resultados em todas as propriedades dos CPs envelhecidos, proporcionou ao material um equilíbrio entre propriedades de barreira e menor absorção de água no espaço interlaminar. Em comparação com o PLA, a configuração com o menor número de camadas de PLA (A5P5A5) apresentou uma variação de aproximadamente 18%. Isso ocorre devido ao menor número de camadas de PLA. Entre os multimateriais, os casos A5P5A5 e A3P9A3 não apresentaram variação significativa entre si, mas apresentaram variações de aproximadamente 26% e 16%, respectivamente, em comparação com os espécimes A1P13A1.

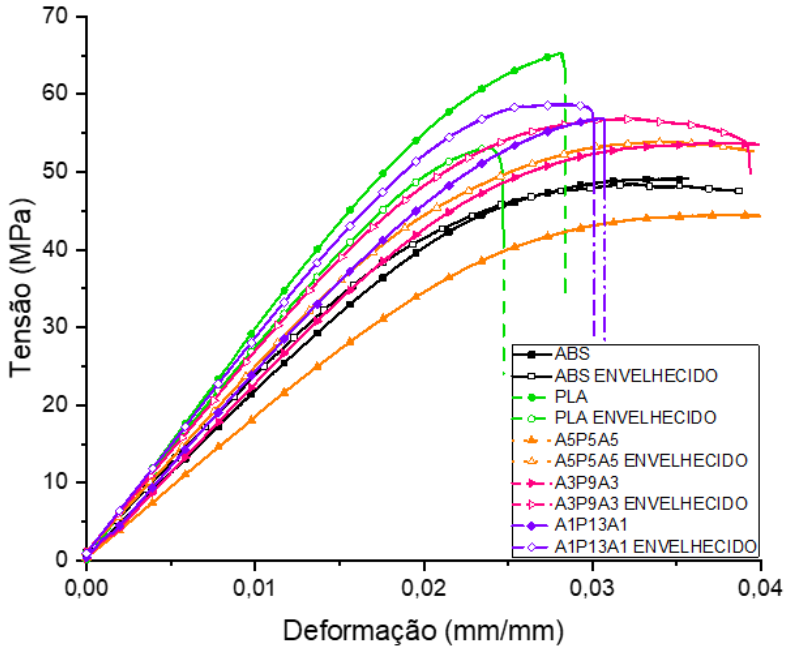
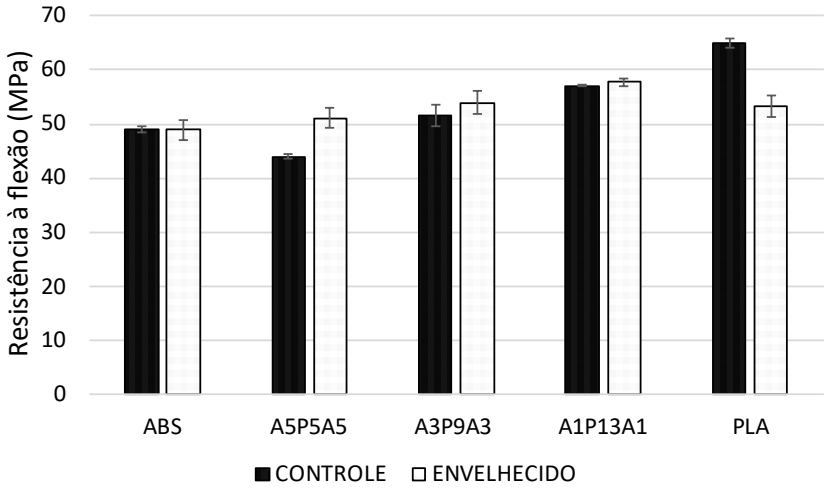
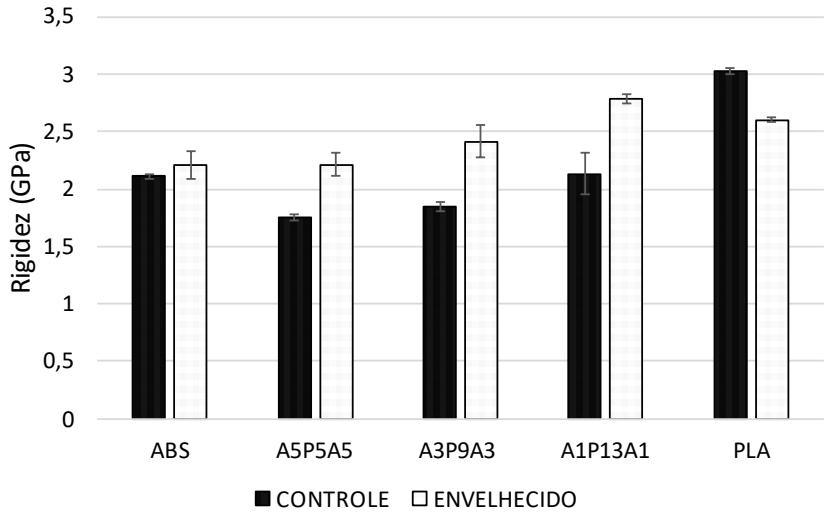


Figura 36 - Curvas representativas tensão-deformação em flexão dos grupos controle e envelhecido.

Fonte: autor.



(a)



(b)

Figura 37 – Dados quantitativos em flexão como função do envelhecimento: a) resistência à flexão, b) rigidez. Fonte: autor.

Comparando todos os casos envelhecidos com seus respectivos grupos controle, com exceção do ABS, que manteve suas propriedades, todos os outros foram influenciados pelo envelhecimento na água do mar. O PLA envelhecido apresentou uma diminuição de aproximadamente 16% na rigidez em comparação com o PLA não envelhecido, e todos os multimateriais mostraram um aumento significativo na rigidez. Por exemplo, a configuração A5P5A5 teve uma variação de aproximadamente 26%, e as configurações A3P9A3 e A1P13A1 apresentaram uma variação de aproximadamente 31%. Isso pode ser explicado pela presença de água retida entre as camadas dos

espécimes envelhecidos. Quando exposto à água do mar, as moléculas do PLA se quebram em partes menores devido à penetração da água em sua estrutura. Esse processo de degradação resulta na redução do peso seu molecular, o que pode alterar suas propriedades mecânicas. O grau e a velocidade dessa degradação são influenciados por diversos fatores, incluindo a cristalinidade (cadeias mais curtas tendem a se degradar mais rapidamente do que as cadeias mais longas). O aumento da cristalinidade reduz a mobilidade das cadeias poliméricas e absorção de água na região. No entanto, a cristalização contínua leva à fragilização [29, 33, 46].

Tabela 8 – Dados flexurais antes e depois do envelhecimento.

Material	**Resistência à tração (MPa)**	**Módulo de *Young* (GPa)**	**Alongamento (mm/mm)**
ABS	49,00 ± 0,55	2,11 ± 0,02	0,04
ABS ENVELHECIDO	48,92 ± 1,90	2,20 ± 0,12	0,04
A5P5A5	43,93 ± 0,39	1,75 ± 0,02	0,04
A5P5A5 ENVELHECIDO	51,14 ± 1,74	2,21 ± 0,10	0,04
A3P9A3	51,51 ± 2,04	1,84 ± 0,04	0,04
A3P9A3 ENVELHECIDO	53,94 ± 2,14	2,41 ± 0,14	0,04
A1P13A1	57,11 ± 0,22	2,13 ± 0,17	0,03
A1P13A1 ENVELHECIDO	57,74 ± 0,67	2,79 ± 0,04	0,03
PLA	64,97 ± 0,77	3,02 ± 0,02	0,03
PLA ENVELHECIDO	53,30 ± 0,49	2,60 ± 0,02	0,02

4.2.3 ILSS

A Figura 38 apresenta curvas representativas dos testes de resistência ao cisalhamento interlaminar para todos os CPs testados, variando de acordo com a arquitetura de hibridização. Os dados representam uma média de oito corpos de prova. Enquanto isso, a Figura 39 e Tabela 9 fornecem os dados quantitativos desses testes.

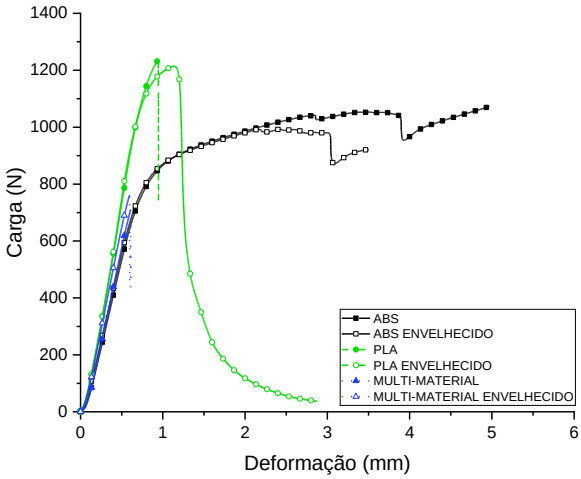


Figura 38 – Curvas representativas dos testes ILSS dos grupos controle e envelhecido. Fonte: autor.

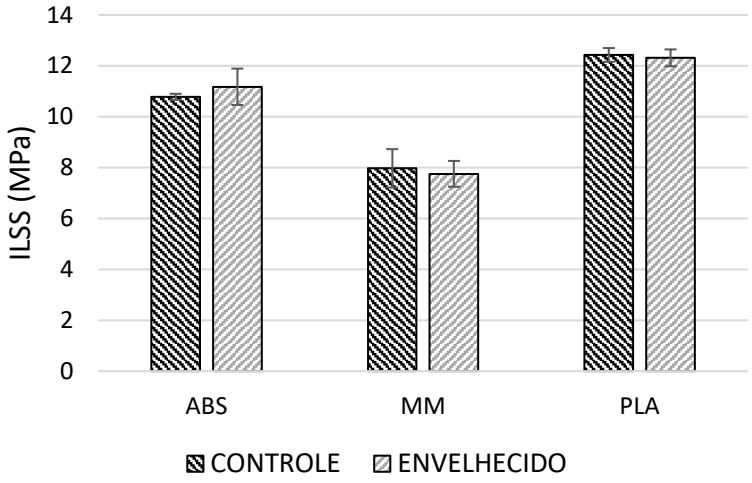


Figura 39 – Comparativo dos dados quantitativos dos testes ILSS antes e depois do envelhecimento. Fonte: autor.

Os resultados revelaram uma estabilidade notável em relação ao envelhecimento. Após a exposição ao longo de aproximadamente 60 dias, não foram observadas variações significativas nas propriedades de resistência ao cisalhamento interlaminar desses materiais. Tanto o PLA quanto o ABS mantiveram uma consistência em suas resistências, indicando uma relativa resistência ao enfraquecimento das interfaces entre camadas. Da mesma forma, a configuração multimaterial também exibiu uma boa estabilidade ao longo desse período de envelhecimento. No entanto, é interessante notar que, de acordo com a Figura 38, os comportamentos se mantêm, exceto para o PLA, que demonstrou uma tendência mais dúctil com o envelhecimento.

Tabela 9 – Dados dos testes de ILSS em função do envelhecimento.

Material	**Resistência ao cisalhamento (MPa)**
PLA	12,31 ± 0,33
ABS	11,17 ± 0,71
Multimatrial	7,75 ± 0,51

4.2.4 Análise térmica

As Figura 40 e Figura 41 mostram a análise térmica das amostras após o envelhecimento. A Figura 40 demonstra que o efeito do envelhecimento no ABS e PLA puros resultou em uma pequena redução nas temperaturas T_{IDT} e na massa residual em comparação com o ABS e PLA não envelhecidos. No entanto, um fator de relevância foi a incorporação de PLA no processo de degradação, onde a redução das camadas de ABS levou a uma diminuição nas temperaturas T_{IDT}, T_{FDT} e na massa residual em comparação com os materiais puros, como pode ser observado na Tabela 10. Estudos anteriores destacaram que a redução no início da temperatura de degradação está relacionada à degradação hidrolítica das rupturas das cadeias aleatórias do material, afetando, assim, o comportamento térmico do polímero [33, 46].

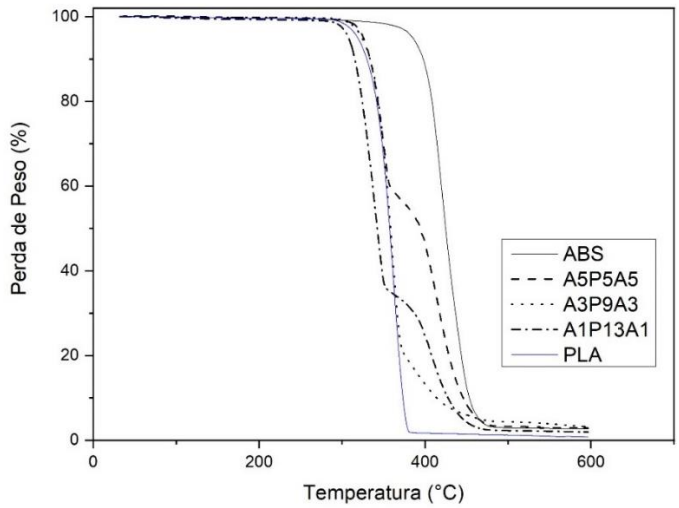


Figura 40 – Curvas TG após envelhecimento. Fonte: autor.

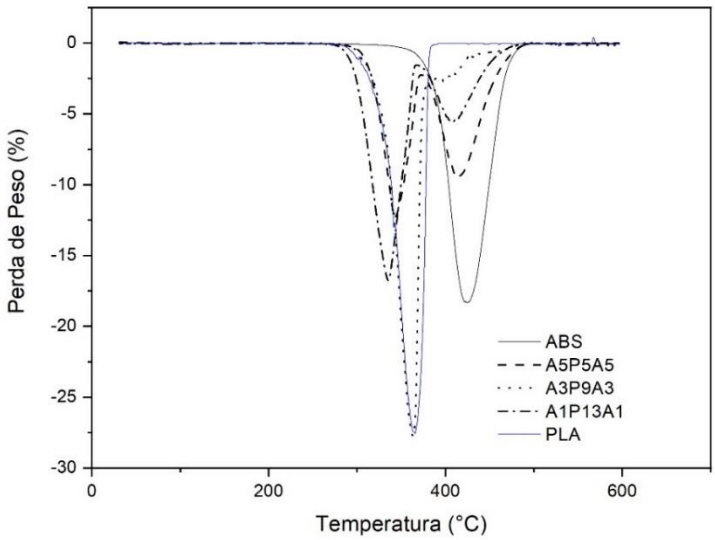


Figura 41 – Curvas DTG após envelhecimento. Fonte: autor.

Tabela 10 – Análise dos dados da TGA com efeito da água do mar.

Material	**T_{IDT} (ºC)**	**T_{FDT} (ºC)**	**DTG (ºC)**	**Massa residual (%)**
ABS	398	456	424	2,73
A5P5A5	328	363	338	2,89
A3P9A3	333	370	359	3,08
A1P13A1	312	362	334	1,50
PLA	329	370	360	0,75

4.3 Absorção

O gráfico de barras representado na Figura 42 ilustra o ganho percentual máximo de massa para cada material, enquanto a Figura 43, que correlaciona o ganho médio de massa por espécime com a raiz quadrada do tempo, oferece uma visão do desenvolvimento da difusão por meio das variações médias das massas dos CPs. Essas medidas foram tomadas periodicamente desde o estado seco até o máximo de 180 dias submersos em água destilada. A escolha da água destilada como meio de imersão foi feita com o objetivo de assegurar um ambiente experimental controlado, focando exclusivamente na avaliação da absorção de água pelos materiais. Apesar do reconhecimento de que as condições no ambiente marinho real possam ser distintas,

iniciar os testes em um ambiente controlado proporciona uma compreensão inicial do comportamento de absorção de água dos materiais, sem interferência de variáveis externas. Embora apenas o ABS e a configuração A1P13A1 demonstrem uma tendência de estabilização, o ensaio foi encerrado aos 180 dias, considerando que esse período já excede aproximadamente três vezes o tempo de imersão previsto na aplicação proposta, o SAASS.

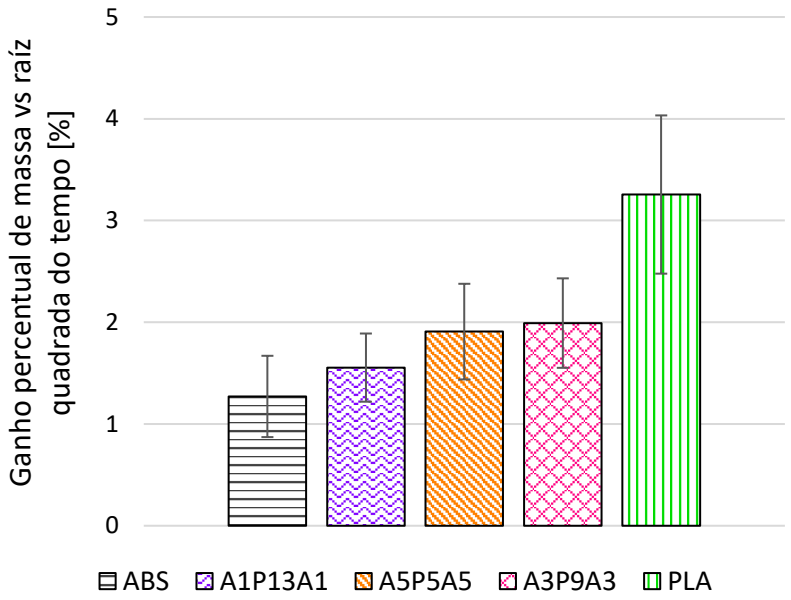


Figura 42 – Dados quantitativos do ganho percentual máximo de massa. Fonte: autor.

Observa-se na Figura 42 que a absorção do ABS puro é significativamente menor do que a do PLA. Como antecipado, a estratégia de hibridização, utilizando camadas externas de ABS como proteção para o núcleo de PLA, revelou-se eficaz na redução da absorção. Os multimateriais exibiram um ganho percentual de massa aproximadamente duas vezes inferior ao do PLA puro, sendo a configuração A1P13A1 a mais resistente à absorção. Por outro lado, as configurações com um número maior de camadas de ABS demonstraram maior absorção. Esse comportamento pode ser atribuído à aderência menos eficaz entre as camadas de materiais distintos, favorecendo a penetração da água [47, 48].

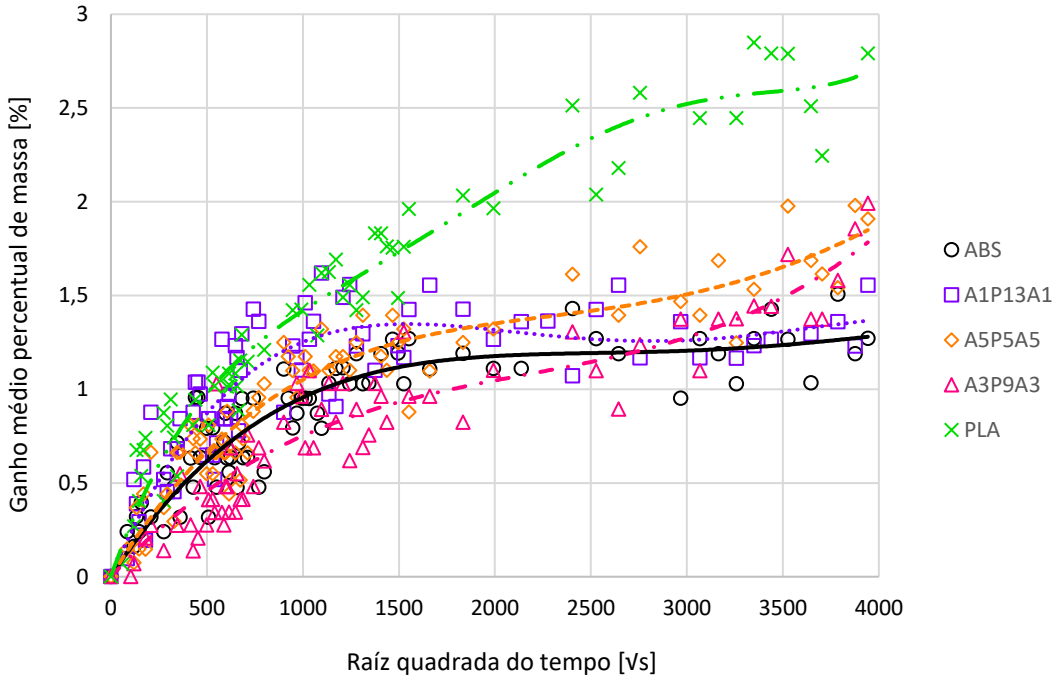
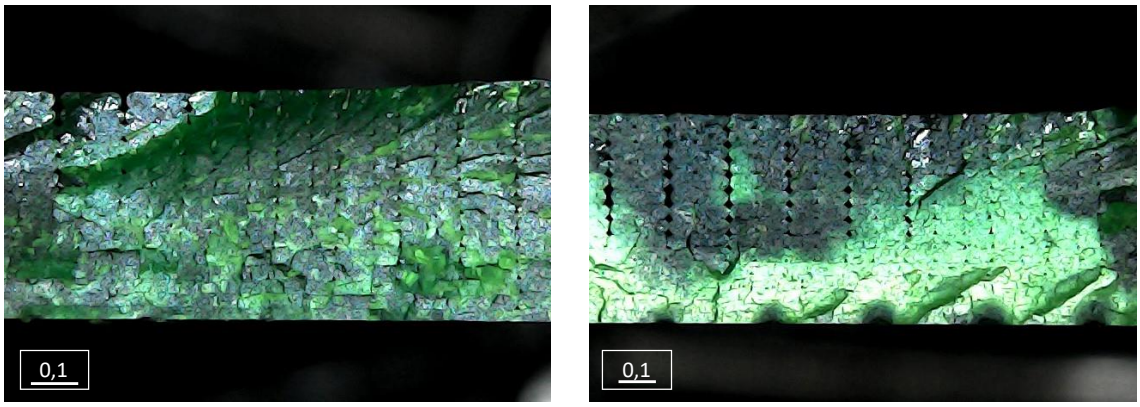


Figura 43 – Ganho médio percentual de massa dos materiais estudados em função da raíz quadrada do tempo. Fonte: autor.

4.4 Análise qualitativa das superfícies de falha

A partir das Figura 44 e Figura 45, podem ser observadas micrografias representativas tanto para as amostras de PLA quanto para as de ABS em função do processo de envelhecimento. As imagens foram capturadas utilizando um microscópio digital de uso não profissional, adquirido comercialmente, acompanhado de uma escala impressa em milímetros, com a menor divisão de 0,1 mm. Embora as especificações exatas, incluindo ampliação, não estivessem disponíveis, o equipamento permitiu a captura de detalhes suficientes para a análise das superfícies testadas. Na Figura 44a, pode-se notar que o PLA puro apresenta as habituais lacunas de impressão e uma área interlaminar muito bem unida. Isso está em conformidade com as características conhecidas do PLA, que é reconhecido por sua excelente adesão entre camadas. No entanto, por sua natureza, o PLA pode ser mais suscetível a alterações em sua estrutura molecular quando exposto a fatores ambientais como umidade, temperatura e luz [34, 55, 56]. Na Figura 44b pode ser visto o aumento das lacunas entre as camadas em função

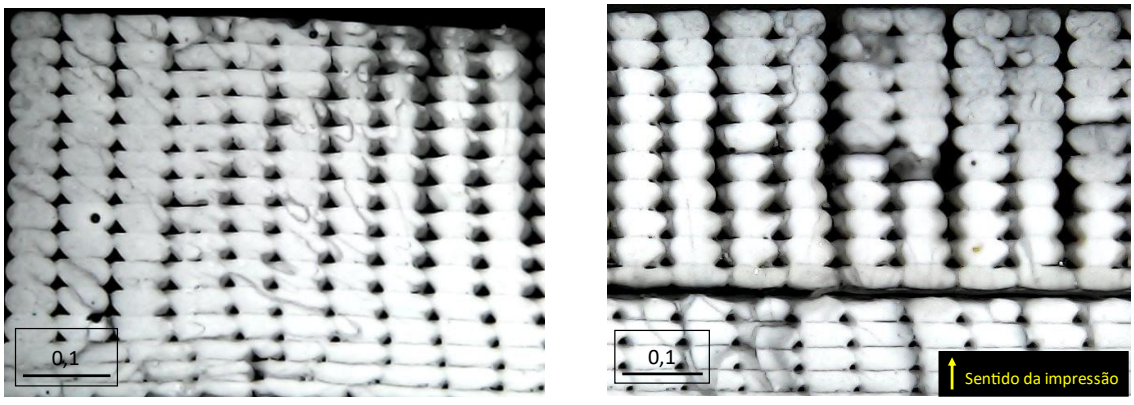
do processo de envelhecimento.



(a) (b)

Figura 44 – PLA: a) não envelhecido; b) envelhecido. Fonte: autor.

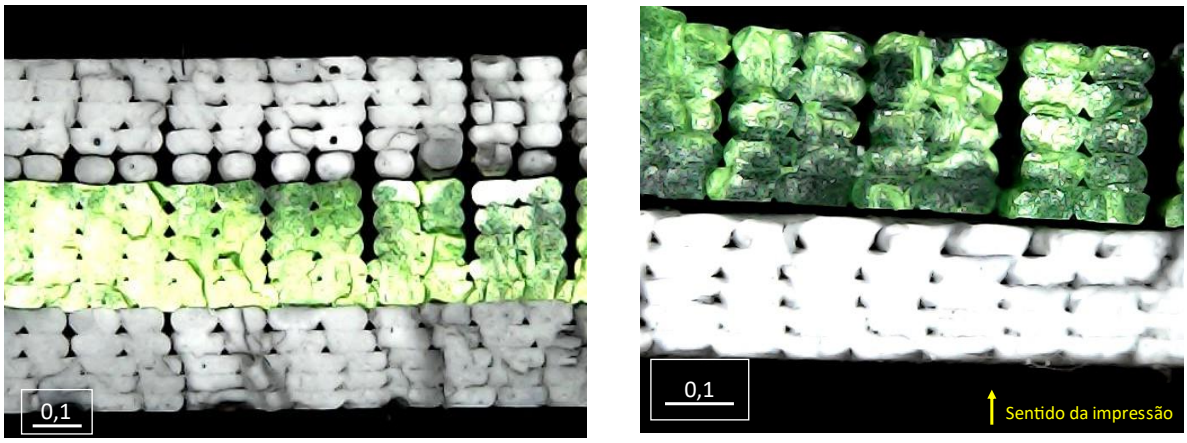
Da mesma forma, para as amostras de ABS puro não envelhecidas, foram observadas lacunas de deposição entre as camadas, bem como alguns erros mais pronunciados no espaço interlaminar, como pode ser visto na Figura 45a. Essas fissuras interlaminares, juntamente com as lacunas de deposição, atuam como zonas de absorção de água por ação capilar, que ao longo do tempo podem desenvolver uma delaminação interlaminar completa, como pode ser visto na Figura 45b, em função do processo de envelhecimento [56]. Além disso, nota-se que as camadas começaram a apresentar falhas maiores à medida que se afastavam da mesa de impressão, a qual era aquecida. Essa condição favorável de temperatura da mesa contribuiu para melhorar a adesão entre as camadas, minimizando as lacunas e promovendo uma área mais coesa do material [48, 49, 57].



(a) (b)

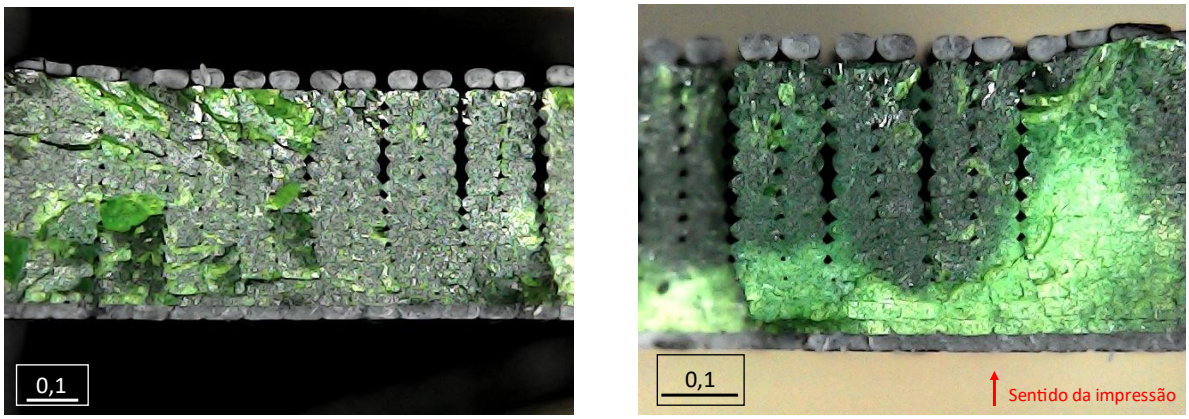
Figura 45 – ABS: a) não envelhecido; b) envelhecido. Fonte: autor.

Nas Figura 46,Figura 47 Figura 48, podem ser observados os modos de falha típicos à tração das amostras A5P5A5, A1P13A1 e A3P9A3, respectivamente. Uma vez que as amostras envelhecidas foram testadas imediatamente após a retirada do mar, observou-se que nas amostras A5P5A5, a água concentrou-se na zona de falha multimaterial interlaminar, tornando-se completamente visível em grandes gotas (Figura 49). É importante destacar que após o envelhecimento, as amostras dessa configuração apresentaram descolamento quase total entre as camadas de ABS e PLA, principalmente a interface mais distante da mesa de impressão (Figura 46b) [56]. Isso sugere duas coisas: primeiro, que a zona multimaterial é o elo mais fraco no material, principalmente devido à distribuição assimétrica de tensões devido à diferença na deformação dos materiais durante o carregamento; segundo, como observado em todos os resultados mecânicos para as amostras envelhecidas em comparação com as não envelhecidas, o caso com uma camada de ABS (A1P13A1) apresentou maiores valores, sugerindo que uma única camada de ABS é suficiente para encontrar um equilíbrio entre as propriedades de barreira e as propriedades do material. Isso é reforçado pela observação de que a concentração máxima de água, para os multimateriais, ocorrerá na interface multimaterial, e uma única camada de ABS é suficiente para garantir propriedades mecânicas aceitáveis. Além disso, em relação aos resultados observados no módulo de flexão (veja Figura 29b), o aumento observado na rigidez pode estar relacionado com o resíduo de água entre as camadas, tornando mais difícil a movimentação das camadas devido à pressão da água sob compressão.



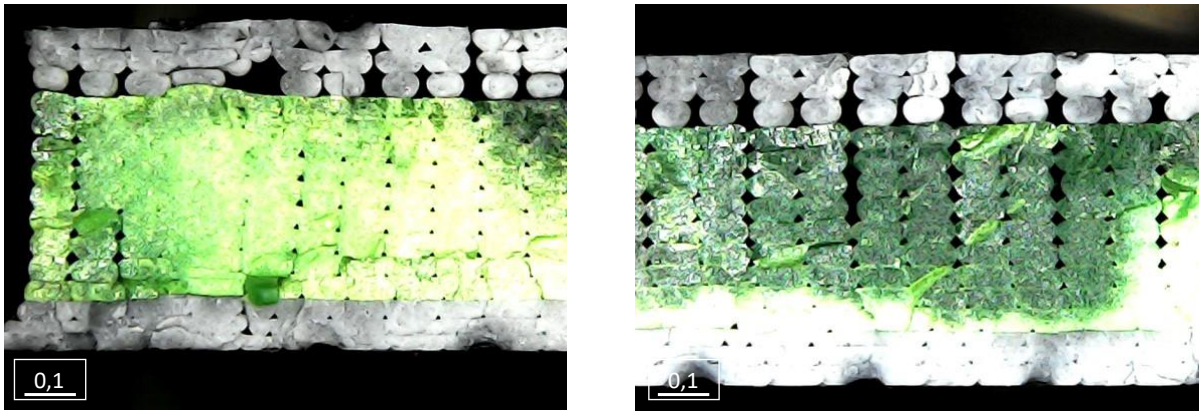
(a) (b)

Figura 46 – A5P5A5: a) não envelhecido; b) envelhecido. Fonte: autor.



(a) (b)

Figura 47 – A1P13A1: a) não envelhecido; b) envelhecido. Fonte: autor.



(a) (b)

Figura 48 – A3P9A3: a) não envelhecido; b) envelhecido. Fonte: autor.



Figura 49 – Falha representativa do CP de tração da configuração A5P5A5. Fonte: autor.

Capítulo 5

Conclusões

Nesta dissertação, investigou-se o impacto da arquitetura multimaterial e do envelhecimento em água do mar nas propriedades mecânicas e térmicas de peças fabricadas por manufatura aditiva. Foram fabricados corpos de prova de PLA e ABS puros, bem como estruturas em sanduíche com núcleo de PLA e camadas externas de ABS. Os testes mecânicos de tração, flexão e resistência ao cisalhamento interlaminar, juntamente com análises térmicas, foram realizados para avaliar o comportamento desses mateiriais. Além disso, foram conduzidos testes de absorção em água destilada para entender como os materiais respondem em condições de imersão.

A análise dos resultados em função da hibridização revelou que as configurações multimateriais apresentaram melhorias significativas em relação aos materiais puros. Observou-se um aumento notável na resistência à tração com o aumento do número de camadas de PLA, destacando-se as configurações A1P13A1 e A3P9A3. Além disso, a rigidez dos materiais aumentou com o acréscimo de camadas de PLA, com a configuração A1P13A1 apresentando os melhores resultados. Em relação à resistência à flexão, as configurações com menos camadas de ABS mostraram-se superiores, como evidenciado pela configuração A1P13A1. No que diz respeito à resistência ao cisalhamento interlaminar, observou-se que as configurações multimateriais mantiveram uma boa estabilidade ao longo do período de teste. Além disso, a análise térmica das amostras revelou variações interessantes com o aumento do número de camadas de PLA. As temperaturas de decomposição inicial e final diminuíram com o aumento do número de camadas de PLA, o que está em concordância com a literatura, onde materiais compostos de ABS frequentemente demonstram valores mais elevados de manuseio térmico em comparação com o PLA. No geral, os resultados destacam a eficácia da hibridização na melhoria das propriedades mecânicas dos sanduíches.

Quanto ao envelhecimento em água do mar, observou-se uma influência significativa nas propriedades mecânicas dos materiais. Enquanto a resistência à tração

de algumas configurações foi afetada, como a configuração A3P9A3, outras mantiveram sua estabilidade, como a configuração A1P13A1. Da mesma forma, a resistência à flexão foi variável entre as configurações, com a configuração A1P13A1 mostrando um aumento significativo após o envelhecimento. No entanto, todas as configurações multimateriais mantiveram uma boa estabilidade na resistência ao cisalhamento interlaminar. Quanto à análise térmica, o envelhecimento resultou em uma pequena redução nas temperaturas de decomposição e na massa residual dos materiais, afetando o comportamento térmico dos polímeros, especialmente com a diminuição das camadas de ABS.

Os testes de absorção de água revelaram padrões distintos de comportamento entre os materiais estudados. A escolha da água destilada como meio de imersão foi estratégica para garantir um ambiente controlado durante os testes, permitindo uma avaliação inicial da absorção de água pelos materiais. Observou-se que o ABS puro apresentou uma absorção significativamente menor do que o PLA, confirmando expectativas prévias. A estratégia de hibridização, com camadas externas de ABS protegendo o núcleo de PLA, mostrou-se eficaz na redução da absorção. As amostras multimateriais exibiram um ganho percentual de massa aproximadamente duas vezes menor que o PLA puro, com a configuração A1P13A1 mostrando-se a mais resistente à absorção.

Em resumo, os resultados destacam a eficácia da hibridização na melhoria das propriedades mecânicas dos sanduíches, com a configuração A1P13A1 apresentando os melhores desempenhos mecânicos tanto em condições de teste padrão quanto após o envelhecimento em água do mar. Ela mostrou-se particularmente resiliente, mantendo uma boa estabilidade em todas as propriedades mecânicas avaliadas, mesmo após o envelhecimento, sugerindo um equilíbrio ideal entre a proteção proporcionada pelo ABS e as propriedades mecânicas superiores do PLA. Diante disso, a configuração A1P13A1 apresenta-se como a mais indicada para a aplicação nas peças do SAASS. No entanto, para garantir uma proteção ainda maior e evitar exposição lateral do núcleo de PLA, recomenda-se o uso de uma impressora com dois bicos extrusores. Essa solução permitiria a proteção completa do núcleo, oferecendo uma cobertura mais eficiente e prolongando ainda mais a vida útil das peças em ambiente marinho.

5.1 Trabalhos futuros

Como trabalhos futuros, sugere-se explorar outras arquiteturas multimateriais para otimizar ainda mais as propriedades dos compósitos em ambiente marinho. Além disso, investigações adicionais sobre os mecanismos de absorção de água e degradação dos materiais ao longo do tempo podem fornecer perspectivas adicionais para o desenvolvimento de compósitos mais resistentes e duráveis. Estudos comparativos entre diferentes métodos de envelhecimento em água do mar, incluindo variações nas condições de temperatura e salinidade, também podem contribuir para uma compreensão mais abrangente do comportamento dos materiais em ambientes marinhos.

Referências

1. Ambiente, M.d.M. *Sistema Informatizado de Licenciamento Ambiental*. [cited 2022 07/05]; Available from: https://servicos.ibama.gov.br/licenciamento/.
2. Petrobras. *Comunicação Bacia de Santos*. Projeto de Monitoramento da Paisagem Acústica Submarina na Bacia de Santos 2022 [cited 2022 07 de março]; Available from: https://comunicabaciadesantos.petrobras.com.br/programa-ambiental/projeto-de-monitoramento-da-paisagem-acustica-submarina-pmpas.html.
3. Buchmann, R.M. and E. Bernsmüller. *Brazil's Underwater Acoustic Recorder - Equipment Challenges of an Acoustic Landscape Monitoring Project*. Sea Technology 2020 [cited 61; 27-29]. Available from: https://lsc-pagepro.mydigitalpublication.com/publication/?m=60787&i=676581&p=29&pp=1&ver=html5.
4. Shanmugam, V., et al., *Fused deposition modeling based polymeric materials and their performance: A review.* Polymer Composites, 2021. **42**(11): p. 5656-5677.
5. Syrlybayev, D., et al., *Optimisation of Strength Properties of FDM Printed Parts—A Critical Review.* Polymers, 2021. **13**(10): p. 1587.
6. Zheng, Y., et al., *Scientometric Analysis and Systematic Review of Multi-Material Additive Manufacturing of Polymers.* Polymers, 2021. **13**(12): p. 1957.
7. Chamas, A., et al., *Degradation Rates of Plastics in the Environment.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020. **8**(9): p. 3494-3511.
8. Bandyopadhyay, A. and B. Heer, *Additive manufacturing of multi-material structures.* Materials Science and Engineering: R: Reports, 2018. **129**: p. 1-16.
9. Frascio, M., et al., *Investigating enhanced interfacial adhesion in multi-material filament 3D printing: a comparative study of t and Mickey Mouse geometries.* Progress in Additive Manufacturing, 2024.
10. Ngo, T.D., et al., *Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges.* Composites Part B: Engineering, 2018. **143**: p. 172-196.
11. Lee, J.-Y., J. An, and C.K. Chua, *Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials.* Applied materials today, 2017. **7**: p. 120-133.
12. Bhuvanesh Kumar, M. and P. Sathiya, *Methods and materials for additive manufacturing: A critical review on advancements and challenges.* Thin-Walled Structures, 2021. **159**: p. 107228.
13. Jiménez, M., et al., *Additive Manufacturing Technologies: An Overview about 3D Printing Methods and Future Prospects.* Complexity, 2019. **2019**: p. 9656938.
14. Rafiee, M., R.D. Farahani, and D. Therriault, *Multi-Material 3D and 4D Printing: A Survey.* Advanced science (Weinheim, Baden-Wurttemberg, Germany), 2020. **7**(12): p. 1902307-1902307.
15. Chalgham, A., A. Ehrmann, and I. Wickenkamp, *Mechanical Properties of FDM Printed PLA Parts before and after Thermal Treatment.* Polymers, 2021. **13**(8): p. 1239.
16. Mohamed, O.A., S.H. Masood, and J.L. Bhowmik, *Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects.* Advances in Manufacturing, 2015. **3**(1): p. 42-53.
17. Rodríguez-Panes, A., J. Claver, and A.M. Camacho, *The Influence of Manufacturing Parameters on the Mechanical Behaviour of PLA and ABS Pieces Manufactured by FDM: A Comparative Analysis.* Materials, 2018. **11**(8): p. 1333.

18. Liu, X., et al., *Mechanical property parametric appraisal of fused deposition modeling parts based on the gray Taguchi method.* The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017. **89**(5): p. 2387-2397.
19. Magri, A.E., et al., *Mechanical properties of CF-reinforced PLA parts manufactured by fused deposition modeling.* Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2021. **34**(5): p. 581-595.
20. Harris, M., et al., *Effect of Material and Process Specific Factors on the Strength of Printed Parts in Fused Filament Fabrication: A Review of Recent Developments.* Materials (Basel), 2019. **12**(10).
21. Jafferson, J.M. and D. Chatterjee, *A review on polymeric materials in additive manufacturing.* Materials Today: Proceedings, 2021. **46**: p. 1349-1365.
22. Wickramasinghe, S., T. Do, and P. Tran, *FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments.* Polymers, 2020. **12**(7): p. 1529.
23. Wang, Z., et al., *Multi-material additive manufacturing via fused deposition modeling 3D printing: A systematic review on the material feeding mechanism.* Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering, 2024: p. 09544089231223316.
24. Celina, M.C., *Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction.* Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**(12): p. 2419-2429.
25. Krzysztof Pielichowski, J.N., *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. 2005: Rapra Technology Limited.
26. Lucas, N., et al., *Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review.* Chemosphere, 2008. **73**(4): p. 429-442.
27. Krzan, A., et al., *Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics.* Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(12): p. 2819-2833.
28. Andrady, A.L., et al., *Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials.* Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 1998. **46**(1): p. 96-103.
29. Wang, G.-X., et al., *Seawater-Degradable Polymers—Fighting the Marine Plastic Pollution.* Advanced Science, 2021. **8**(1): p. 2001121.
30. W R Broughton, A.S.M., *Accelerated Environmental Ageing of Polymeric Materials* 2007, National Physical Laboratory.
31. Banjo, A.D., et al., *Moisture-induced changes in the mechanical behavior of 3D printed polymers.* Composites Part C: Open Access, 2022. **7**: p. 100243.
32. Kakanuru, P. and K. Pochiraju, *Moisture Ingress and Degradation of Additively Manufactured PLA, ABS and PLA/SiC Composite Parts.* Additive Manufacturing, 2020. **36**: p. 101529.
33. Menezes, O., et al., *Performance of additively manufactured polylactic acid (PLA) in prolonged marine environments.* Polymer Degradation and Stability, 2022. **199**: p. 109903.
34. Deroiné, M., et al., *Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater.* Polymer Degradation and Stability, 2014. **108**: p. 319-329.
35. Monteiro, S.N., et al., *Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview.* Materials Science and Engineering: A, 2012. **557**: p. 17-28.
36. Saba, N. and M. Jawaid, *A review on thermomechanical properties of polymers and fibers reinforced polymer composites.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018. **67**: p. 1-11.
37. Lucas, E.F., *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. 2001: E-papers.

38. de Souza, J., *EFEITO DO TRATAMENTO QUÍMICO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS NATURAIS*. 2018, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca.
39. Neto, J.S.S., et al., *A Review on the Thermal Characterisation of Natural and Hybrid Fiber Composites.* Polymers, 2021. **13**(24): p. 4425.
40. Baca, D. and R. Ahmad, *The impact on the mechanical properties of multi-material polymers fabricated with a single mixing nozzle and multi-nozzle systems via fused deposition modeling.* The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020. **106**(9): p. 4509-4520.
41. Baca Lopez, D.M. and R. Ahmad, *Tensile Mechanical Behaviour of Multi-Polymer Sandwich Structures via Fused Deposition Modelling.* Polymers, 2020. **12**(3): p. 651.
42. Lin, W., et al., *Single-layer temperature-adjusting transition method to improve the bond strength of 3D-printed PCL/PLA parts.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018. **115**: p. 22-30.
43. Cavalcanti, D., M. Banea, and H.d. Queiroz, *Effect of material on the mechanical properties of additive manufactured thermoplastic parts.* Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle XII, Welding Equipment and Technology, 2020. **31**: p. 5-12.
44. Astm, D., *5229/D5229M-14e1-Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials.* ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
45. Properties, A.C.D.-o.P.S.D.o.P. *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*. 1995. American Society for Testing and Materials.
46. Budin, S. and M. Jaafar, *Natural environment aging of virgin and recycled poly(lactic acid): a comparative study on outdoor weathering, seawater and river water.* Iranian Polymer Journal, 2022. **31**(8): p. 963-973.
47. Montalvão, G.R., et al., *Behaviour of 3D printed PLA and PLA-PHA in marine environments.* IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020. **424**(1): p. 012013.
48. Aliheidari, N., et al., *Interlayer adhesion and fracture resistance of polymers printed through melt extrusion additive manufacturing process.* Materials & Design, 2018. **156**: p. 351-361.
49. Coogan, T.J. and D.O. Kazmer, *Bond and part strength in fused deposition modeling.* Rapid Prototyping Journal, 2017. **23**(2): p. 414-422.
50. Ramanjaneyulu, B., N. Venkatachalapathi, and G. Prasanthi, *Thermal and Mechanical Properties of PLA/ABS/TCS Polymer Blend Composites.* Journal of The Institution of Engineers (India): Series C, 2021. **102**(3): p. 799-806.
51. Ruz-Cruz, M.A., et al., *Thermal and mechanical properties of PLA-based multiscale cellulosic biocomposites.* Journal of Materials Research and Technology, 2022. **18**: p. 485-495.
52. Cavalcanti, D.K.K., et al., *Development and Mechanical Characterization of Short Curauá Fiber-Reinforced PLA Composites Made via Fused Deposition Modeling.* Polymers, 2022. **14**(22): p. 5047.
53. Amza, C.G., et al., *Accelerated Aging Effect on Mechanical Properties of Common 3D-Printing Polymers.* Polymers, 2021. **13**(23): p. 4132.
54. Moetazedian, A., et al., *Effect of environment on mechanical properties of 3D printed polylactide for biomedical applications.* Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2020. **102**: p. 103510.
55. Moetazedian, A., et al., *Mechanical performance of 3D printed polylactide during degradation.* Additive Manufacturing, 2021. **38**: p. 101764.
56. Ahmed, H., et al., *Impact Toughness of Hybrid Carbon Fiber-PLA/ABS Laminar Composite Produced through Fused Filament Fabrication.* Polymers, 2021.

13(18): p. 3057.
57. Zhou, X., S.-J. Hsieh, and Y. Sun, *Experimental and numerical investigation of the thermal behaviour of polylactic acid during the fused deposition process.* Virtual and Physical Prototyping, 2017. **12**(3): p. 221-233.