

CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC  
Mestrado Profissional em Desenvolvimento Sustentável

JOYCE MARA BRITO MAIA

**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DE COMPONENTES EM  
POLIAMIDA 12 FABRICADOS POR MANUFATURA  
ADITIVA QUANDO SUBMERSOS EM ÁGUA SALGADA**

Salvador

2023

JOYCE MARA BRITO MAIA

**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DE COMPONENTES EM  
POLIAMIDA 12 FABRICADOS POR MANUFATURA  
ADITIVA QUANDO SUBMERSOS EM ÁGUA SALGADA**

Dissertação apresentada ao Mestrado  
Profissional em Desenvolvimento Sustentável  
do Centro Universitário SENAI CIMATEC  
como requisito parcial para a obtenção do título  
de Mestre em Desenvolvimento Sustentável.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho.

Salvador

2023

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Centro Universitário SENAI CIMATEC

M217a      Maia, Joyce Mara Brito

Análise da degradação de componentes em poliamida 12 fabricados por manufatura aditiva quando submersos em água salgada / Joyce Mara Brito Maia. – Salvador, 2023.

78 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho.

Dissertação (Mestrado Profissional em Desenvolvimento Sustentável) – Programa de Pós-Graduação, Centro Universitário SENAI CIMATEC, Salvador, 2023.

Inclui referências.

1. Poliamida 12. 2. Propriedades mecânicas. 3. Imersão. 4. Manufatura aditiva. I. Centro Universitário SENAI CIMATEC. II. Coelho, Rodrigo Santiago. III. Título.

CDD 620.19204292

**CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC****Mestrado Profissional em Desenvolvimento Sustentável**

A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, aprova a Defesa de Mestrado, intitulada “**Análise da degradação de componentes em poliamida 12 fabricados por manufatura aditiva quando submersos em água salgada**” apresentada no dia 22 de setembro de 2023, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Desenvolvimento Sustentável.

Electronically signed by:  
RODRIGO Santiago Coelho  
CPF: \*\*\*.303.486-\*\*  
Date: 9/28/2023 2:07:33 PM -03:00



Orientador:

**Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho**  
SENAI CIMATEC

Assinado eletronicamente por:  
Jeancarlo Pereira dos Anjos  
CPF: \*\*\*.513.006-\*\*  
Data: 29/09/2023 14:30:05 -03:00



Membro Interno:

**Prof. Dr. Jeancarlo Pereira dos Anjos**  
SENAI CIMATEC

Assinado eletronicamente por:  
Edna dos Santos Almeida  
CPF: \*\*\*.903.998-\*\*  
Data: 28/09/2023 08:48:21 -03:00



Membro Externo:

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Edna dos Santos Almeida**  
FIEB

Assinado eletronicamente por:  
Joyce Batista Azevedo  
CPF: \*\*\*.178.424-\*\*  
Data: 28/09/2023 07:58:47 -03:00



Membro Externo:

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Joyce Batista Azevedo**  
UFBA

## RESUMO

O uso de materiais poliméricos fabricados por manufatura aditiva (MA) no setor de óleo e gás desperta um crescente interesse por causa das possíveis vantagens e aplicações inovadoras. Essa tecnologia oferece oportunidades para melhorar a eficiência, reduzir o tempo de inatividade e otimizar a produção. Entre os polímeros utilizados na MA, a poliamida 12 (PA12) se destaca devido às suas propriedades mecânicas e à ampla faixa de temperatura de fusão e cristalização, no entanto, estudos sobre a aplicação da PA12 em tecnologias submersas no setor de óleo e gás ainda são limitados, tornando relevante analisar o desempenho de materiais poliméricos em ambientes submersos. O objetivo principal deste trabalho é avaliar os efeitos da imersão em água salina nas propriedades mecânicas da PA12 em amostras impressas usando a tecnologia Multi Jet Fusion (MJF). Inicialmente, corpos de prova (CPs) de tração, flexão, compressão e impacto foram impressos e submetidos a imersão em água salina a baixa temperatura por diferentes períodos. Após cada intervalo de tempo, os CPs foram avaliados visualmente, medidas suas massas, submetidos a ensaios mecânicos e análises por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Após os ensaios e análises foi identificada degradação por hidrólise causando aumento na propriedade de alongamento na ruptura com redução no módulo de elasticidade, resistência à flexão e resistência à compressão. Além disso, foi observada redução da resistência ao impacto somente ao final do período de 84 dias, podendo ser consequência do leve aumento identificado no grau de cristalinidade.

**Palavras-chave:** poliamida 12; propriedades mecânicas, imersão; manufatura aditiva.

## ABSTRACT

### **Degradation analysis of polyamide 12 components manufactured by additive manufacturing when immersed in salt water**

The use of polymer materials manufactured through Additive Manufacturing (AM) in the oil and gas sector is sparking growing interest due to its potential advantages and innovative applications. Among the polymers used in AM, polyamide 12 (PA12) stands out due to its mechanical properties and wide range of melting and crystallization temperatures. However, studies on the application of PA12 in subsea technologies within the oil and gas sector are still limited, making it relevant to analyze the performance of polymeric materials in immersed environments. The primary objective of this work is to evaluate the effects of immersion in saline water on the mechanical properties of PA12 in samples printed using the Multi Jet Fusion (MJF) technology. Initially, specimens for tensile, flexural, compressive and impact tests were printed and subjected to immersion in saline water at low temperatures for different time periods. After each time interval, the specimens were visually inspected, their masses were measured, and they underwent mechanical testing and analyses using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Following the tests and analyses, degradation due to hydrolysis was identified, leading to an increase in elongation at break, along with a decrease in the modulus of elasticity, flexural strength, and compressive strength. Furthermore, a reduction in impact strength was observed only at the end of the 84-day period, which could be a consequence of the slight increase identified in crystallinity.

**Keywords:** polyamide 12; mechanical properties; immersion; additive manufacturing.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Etapas básicas do processo de manufatura aditiva. ....	15
Figura 2 - Processo de impressão 3D com HP Multi Jet Fusion. ....	17
Figura 3 - Componentes básicos da impressora HP Jet Fusion 5200: impressora, unidade de desenvolvimento e unidade de resfriamento natural, respectivamente. ....	20
Figura 4 - Efeito da capilaridade em uma peça MJF. ....	21
Figura 5 - Esquema do surgimento do defeito de capilaridade. ....	21
Figura 6 - Peças impressas utilizando diferentes materiais: a) PA11, b) PA12 e c) PP. ....	22
Figura 7 - Unidade repetitiva do PA12.....	24
Figura 8 - Mapa de palavras utilizando “seawater AND polyamide AND degradation” para busca em bases de dados Web of Science e Scopus.....	26
Figura 9 - Principais dados das 60 publicações encontradas nas bases de dados Web of Science e Scopus: (a) palavras mais frequentes e (b) produção científica anual. ....	27
Figura 10 - Hidrólise da poliamida.....	32
Figura 11 - Casos de uso de componentes MA na indústria de petróleo e gás.....	32
Figura 12 - Previsão de receita da MA na indústria de petróleo e gás. ....	33
Figura 13 - Fluxograma da metodologia global utilizada no estudo. ....	37
Figura 14 - Posicionamento dos corpos de prova dentro da cuba de impressão. ....	38
Figura 15 - Composição da impressora com seus três principais equipamentos: (a) impressora em si, (b) unidade de desenvolvimento e (c) unidade de processamento.....	39
Figura 16 - Esquema do processo de impressão dos corpos de prova. ....	39
Figura 17 - Grupo de CPs a serem analisados para cada cenário. ....	40
Figura 18 - Recipiente de vidro em que foram acondicionados os CPs para imersão em água salina. ....	41
Figura 19 - Esquema resumo da metodologia de ensaios aplicada. ....	42
Figura 20 – Grupo de CPs para ensaio de tração para cada cenário. ....	43
Figura 21 - Grupo de CPs para ensaio de flexão para cada cenário. ....	44
Figura 22 - Grupo de CPs para ensaio de compressão para cada cenário. ....	44
Figura 23 - Grupo de CPs para ensaio de impacto Izod para cada cenário. ....	45
Figura 24 - Concavidade identificada em corpos de prova MJF. ....	47
Figura 25 - Ilustração do efeito da capilaridade na superfície da amostra. ....	48
Figura 26 - Variação de massa para diferentes CPs ao longo do período de imersão. ....	48

Figura 27 - CPs de PA12 após ensaios mecânicos: a) tração, b) flexão, c) compressão e d) impacto Izod. ....	50
Figura 28 - Bandas identificadas por FTIR para PA12 sem imersão. ....	51
Figura 29 - Variação das propriedades de tração ao longo do tempo de imersão em água salina: a) resistência à tração e b) módulo de elasticidade.....	52
Figura 30 - Intervalos de confiança simultâneos 95% de Tukey para a resistência à tração....	53
Figura 31 - Variação do alongamento na ruptura ao longo do tempo de imersão em água salina. ....	54
Figura 32 - Intervalos de confiança simultâneos 95% de Tukey para o alongamento na ruptura. ....	54
Figura 33 - Curva tensão versus deformação ao longo do período de imersão. ....	55
Figura 34 - Intervalos de confiança simultâneos 95% de Tukey para o módulo de elasticidade. ....	56
Figura 35 - Variação da resistência à flexão ao longo do tempo de imersão em água salina. ...	57
Figura 36 - Intervalos de confiança simultâneos 95% de Tukey para a resistência à flexão. ..	57
Figura 37 - Variação da resistência à compressão ao longo do tempo de imersão em água salina. ....	58
Figura 38 - Intervalos de confiança simultâneos 95% de Tukey para a resistência à compressão. ....	59
Figura 39 - Variação da resistência ao impacto ao longo do tempo de imersão em água salina. ....	60
Figura 40 - Intervalos de confiança simultâneos 95% de Tukey para a resistência ao impacto. ....	60
Figura 41 - Bandas identificadas por FTIR em amostra de PA12 para 0, 28, 56 e 84 dias de imersão em água salina. ....	62
Figura 42 - Recorte da região referente às bandas $1547,97\text{ cm}^{-1}$ e $1634,25\text{ cm}^{-1}$ .....	63
Figura 43 - Gráfico DSC para a amostra de PA12 sem imersão em água salina. ....	64
Figura 44 - Gráfico DSC para as amostras de PA12 considerando os 4 cenários de imersão. .	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características da impressora HP Jet Fusion 5200. ....	19
Tabela 2 - Conteúdo de pesquisas sobre imersão de poliamidas. ....	29
Tabela 3 - Características do HP 3D High Reusability PA12. ....	38
Tabela 4 - Composição básica do sal Verosal Corais. ....	41
Tabela 5 - Propriedades mecânicas identificadas para o PA12 sem imersão no estudo atual e na literatura. ....	50
Tabela 6 - Atribuições de bandas por FTIR para o PA12 sem imersão. ....	51
Tabela 7 - Variação de propriedades térmicas do PA12 ao longo do período de imersão em água salina. ....	65

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Objetivos.....	14
1.1.1	Objetivo Geral .....	14
1.1.2	Objetivos Específicos .....	14
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	15
2.1	Manufatura aditiva.....	15
2.1.1	Princípios da manufatura aditiva .....	16
2.1.2	Tecnologia Multi Jet Fusion .....	17
2.2	Poliamida 12 .....	23
2.2.1	Degradação das poliamidas .....	31
2.3	Manufatura aditiva no setor de óleo e gás .....	32
3	Materiais e Métodos .....	37
3.1	Material.....	37
3.2	Processo de impressão .....	38
3.3	Ensaio de imersão em água salina.....	39
3.4	Caracterização mecânica .....	42
3.4.1	Ensaio de tração.....	43
3.4.2	Ensaio de flexão .....	43
3.4.3	Ensaio de compressão .....	44
3.4.4	Ensaio de impacto izod .....	44
3.5	Caracterização por FTIR.....	45
3.6	Caracterização por DSC .....	45
3.7	Análise estatística .....	46
4	Resultados e Discussão.....	47
4.1	Análise de propriedades mecânicas e caracterização após imersão em água salina ...	47

4.1.1 Análise visual.....	47
4.1.2 Análise da caracterização mecânica, por FTIR e DSC.....	49
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	69

# 1 INTRODUÇÃO

A ascensão da indústria 4.0 e o desenvolvimento tecnológico empregado no setor de produção gerou um despertar para a produtividade atrelada à sustentabilidade, fator que mudou a forma de analisar o desempenho do sistema de produção. Antes eram levados em consideração fatores como custo, tempo, qualidade e flexibilidade, porém fortes tendências mundiais como as mudanças climáticas alteraram a forma de análise de desempenho ao inserir a sustentabilidade em todas as fases do processo de tomada de decisão.

Com isso, aumentaram as pesquisas acerca de tecnologias que possibilitassem a produção com ganhos significativos, redução de material utilizado, melhoria na customização e redução do tempo de disponibilidade do produto no mercado (Almeida, 2019). Em geral, as tecnologias de manufatura aditiva (MA) fabricam peças por meio da progressiva adição de camadas finas de materiais que seguem um desenho 3D previamente criado, sem que sejam necessárias ferramentas comuns como matriz ou moldes (Gomes e Wiltgen, 2020).

Mudar para MA o design de um componente já existente pode gerar redução de peso mantendo estáveis os requisitos originais da peça, o que costuma ser fundamental para a viabilidade econômica das peças produzidas por meio desse processo (Gebisa; Lemu, 2017). Na MA o custo não sofre grande influência da complexidade da peça e sim da quantidade de material utilizado, sendo bastante relevante o fato de que é usada neste processo a quantidade de material de maneira otimizada e com baixa taxa de desperdício.

Mesmo a passos bastante lentos, Wooldridge et. al (2020) afirmam que a adoção da MA pela indústria de óleo e gás apresentaria uma contribuição bastante significativa na cadeia de suprimentos, visto que a fabricação por essa tecnologia pode ser feita com baixa fiscalização humana, de maneira mais rápida que o convencional e fazendo uso de geometrias consideradas complexas. Além de que é possível contribuir com a redução de número de componentes necessários para a montagem do componente em questão.

Uma das aplicações dentro do setor de óleo e gás é a utilização na robótica submarina, sendo em muitos casos os componentes fabricados fora do Brasil. Luvisutto et al. (2022) apontam que os desafios da robótica submarina são a necessidade de componentes para proteção de itens eletrônicos cruciais e a presença de material pesado em peças dos robôs, pode danificar ou limitar a funcionalidade desses sistemas. Para o setor de óleo e gás a confiabilidade

e a qualidade dos componentes fabricados são altos, pois uma falha pode gerar prejuízos de milhões de reais e elevada contaminação ambiental.

Uma alternativa para lidar com a questão do peso e segurança de certos componentes com celeridade é a utilização de componentes poliméricos fabricados por MA, dentre os polímeros utilizados em tecnologias do processo se destaca a poliamida 12 (PA12). Esse polímero tem relevância em tecnologias de MA como a Selective Laser Sintering (SLS) e a Multi Jet Fusion (MJF) por apresentar excelente resistência ao impacto, durabilidade e ser um material barato (Priyadarshini et al., 2022). Essas vantagens podem abrir portas para o uso em aplicações do setor de óleo e gás.

Riedelbauch, Rietzel e Witt (2019) avaliaram os efeitos de altas temperaturas de processamento em MJF sobre as propriedades reológicas, térmicas e químicas da PA12, analisando também a influência dos estágios de envelhecimento do pó sobre as propriedades mecânicas de amostras. Identificaram que apesar de os efeitos de envelhecimento induzidos termicamente serem observados tanto no pó quanto nas amostras, esses efeitos não foram significantes a ponto de comprometer as propriedades mecânicas analisadas.

Alomarah et al. (2019) desenvolveram uma estrutura auxética quiral reentrante impressa em 3D feita com base na estrutura 2D, utilizando para isso tecnologia MJF e PA12 como material. Os autores submeteram as amostras a ensaios de compressão quase estática para analisar a resposta mecânica da estrutura e analisaram também o processo de fusão do material e características como precisão e resolução da geometria. A partir disso, os autores verificaram que o processo MJF possibilitou a fabricação das peças com grande precisão dimensional, sendo revelado pelas medições uma deposição consistente do pó de PA12 e uma superfície de acabamento praticamente lisa, além de as propriedades das peças terem apresentado grande influência das direções de carregamento.

Segundo Hernández e Dalmeida (2017), o PA12 é o material preferido para aplicações exigentes no setor automotivo como em linhas de combustível para veículos e tubos nos freios a ar de caminhões, já que por suas características de alta temperatura de fusão e maior resistência mecânica, consegue suportar pressões e temperaturas elevadas durante aplicação. Sendo também uma alternativa ao aço na fabricação de tubos para transporte de petróleo e gás, além de ser dentro da família das poliamidas o material com menor absorção de água.

Muitos estudos foram desenvolvidos para analisar as propriedades mecânicas desse

material quando impresso por tecnologia MJF, porém são quase inexistentes estudos analisando sua aplicação em ambientes severos, como o de água salina, o que possibilitaria maior conhecimento sobre suas possíveis aplicações. Atrelado a isso a MA permite a criação de peças com geometrias mais complexas, o que pode aumentar a eficiência dos equipamentos e processos utilizados no setor de óleo e gás. É possível reduzir a quantidade de resíduos gerados pela produção de peças, já que apenas o material necessário é utilizado na fabricação.

Um estudo sobre as oportunidades da impressão 3D na indústria de óleo e gás realizado pela consultoria Deloitte no ano de 2015 mostra que a manufatura aditiva pode reduzir a quantidade de resíduos gerados pela produção em até 90%. Além disso, a Deloitte (2015) aponta ainda que a tecnologia permite a utilização de materiais recicláveis e a produção local, reduzindo as emissões de gases de efeito estufa associadas ao transporte e logística, com isso empresas podem usar a MA para produzir peças usando materiais reciclados e reduzir as emissões de carbono. Assim, analisar as propriedades mecânicas de polímero para utilização no setor de óleo e gás é algo de bastante relevância diante do atual cenário mundial, principalmente ao considerar as condições de aplicação dos componentes.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Estudar as propriedades mecânicas da poliamida 12 após diferentes períodos de imersão em água salina a baixa temperatura, a fim de simular sua exposição em água do mar.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Imprimir por tecnologia multi jet fusion as amostras em poliamida que serão analisadas no trabalho;
- Realizar a imersão em água salgada para diferentes períodos das amostras fabricadas;
- Investigar o efeito da degradação, em água salina, nas propriedades de tração, flexão, compressão e impacto de amostras após imersão comparando com as amostras não expostas;

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste tópico será apresentada revisão de literatura que se dedica a explorar o estado da arte em relação a manufatura aditiva focando na tecnologia MJF, utilização de poliamidas e seu processo de degradação. Ao fazê-lo, será fornecida uma base para a compreensão dos desafios e oportunidades no campo, sendo realizado por meio de busca em diversas bases de dados e publicações atuais sobre a temática.

### 2.1 Manufatura aditiva

A necessidade de suprir os desejos humanos fizeram com que os meios de produção sofressem avanços substanciais ao longo do tempo, gerando grande impacto no desenvolvimento de produtos a partir da geração de melhorias em processos existentes ou criação novos. Os principais processos de fabricação têm como base a remoção de material, a conformação, a moldagem ou a união de componentes, surgindo no final dos 1980 uma tecnologia que se baseava na adição de material a partir de um modelo digital, esse processo é chamado manufatura aditiva (MA) ou impressão 3D (Volpato et al., 2017).

A norma ISO/ASTM 52900:2015(E) define a MA como o processo de união de materiais para fazer peças a partir de dados de modelo 3D, com deposição camada sobre camada, indo em oposição às metodologias tradicionais que se baseiam na fabricação formativa e subtrativa. As peças podem ser produzidas sob demanda, de forma personalizada, em uma única etapa e respeitando as características do projeto, o que torna a MA muito atrativa para setores como o aeroespacial, médico e automotivo. A Figura 1 mostra um processo básico de MA, sendo possível ver o design, fatiamento e impressão do objeto de interesse.

Figura 1- Etapas básicas do processo de manufatura aditiva.



Fonte: Gonçalves (2020).

Rodrigues et al. (2017) aponta que por meios convencionais para se produzir uma única peça é preciso emprego de várias máquinas, ferramental específico e processos de acabamento, enquanto na MA é possível chegar ao componente final em apenas uma única etapa ou com um número reduzido de etapas, além de ser possível reduzir a quantidade de matéria-prima empregada no processo. A norma ISO/ASTM 52900:2015(E) divide a MA em sete princípios com base na tecnologia empregada em seus processos, sendo elas a Jato de Ligantes (Binder Jetting), Deposição Direta de Energia (Directed Energy Deposition), Extrusão de Material (Material Extrusion), Jato de Material (Material Jetting), Laminação em Folhas (Sheet Lamination), Cuba de Fotopolimerização (Vat Photopolymerization) e a Fusão em Leito de Pó (Power Bed Fusion).

### **2.1.1 Princípios da manufatura aditiva**

A jato de ligantes tem como fundamento a deposição seletiva de um aglutinante em um material em forma de pó e ao avanço da impressão as camadas vão sendo unidas. A BJ não faz uso de laser ou feixe de elétrons para fundir o pó, seu processo ocorre por meio do uso de aglutinante líquido que une as partículas de material (Mirzababaei; Pasebani, 2019). Tecnologias que podem ser citadas são o ColoJet Printing (CJP) e a tecnologia da ExOne. A deposição direta de energia usa como fonte de calor o laser, feixe de elétrons, plasma e arco elétrico, sendo realizado em espaço livre com o apoio de braço multi-eixo para que através dele um bocal vai ir fundindo o material (Svetlizky et al., 2021). Sendo exemplos a tecnologia 3D Laser Cladding e a Direct Metal Deposition (DMD).

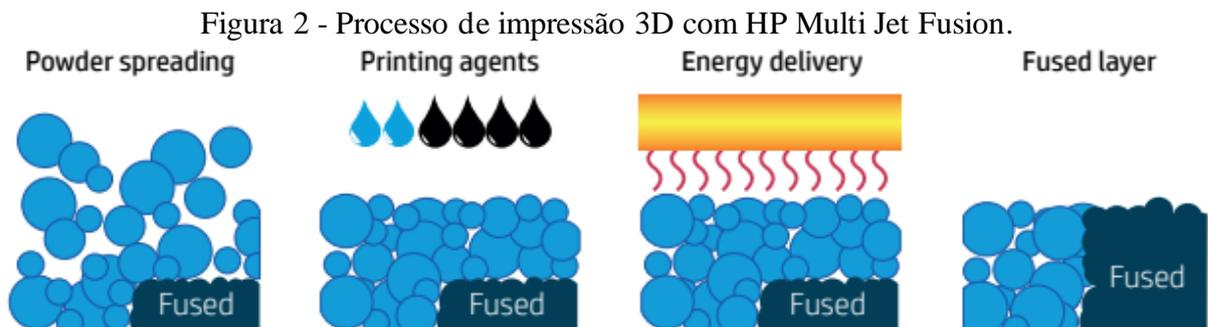
A extrusão de material engloba as tecnologias que depositam de forma seletiva o material através de orifício ou bico calibrado aquecido, onde o material ao passar pelo bico acaba sendo extrudado com a passagem de material sendo controlada para garantir a formação das camadas (Zhuo et al., 2021). Fusion Deposition Modeling (FDM) e Fused Filament Fabrication (FFF) são tecnologias que utilizam o princípio de extrusão de material. Jato de material tem como base o jateamento direto do material em forma de gotículas sobre uma plataforma, em suma, ocorre o jateamento direto do mesmo na forma líquida até que por ativação da luz seja solidificado (Volpato et al., 2017). A solidificação se dá por meio de ações químicas ou físicas que ocorrem no processo, podendo ser usado como material foto polímeros ou cera. Alguns exemplos de tecnologias são o PolyJet e MultiJet Printing (MJP).

Na laminação de folhas, chapas metálicas são fundidas e ao final em um bloco de chapas se tem a remoção do objeto impresso, podendo ser dois os processos de SL, a consolidação ultrassônica (UC) mais conhecida como manufatura aditiva ultrassônica (UAM) e a fabricação de objetos laminados (LOM) (Zhang et. al, 2018). Cada chapa metálica é cortada por faca ou laser para se ajustar à seção transversal desejada. A cuba de fotopolimerização é o princípio que tem como base a impressão de objetos sólidos a partir de resina polimérica contida em um tanque ou cuba sendo seletivamente polimerizada por ativação de luz (Almeida, 2019). A luz fornecida será capaz de iniciar reação química que solidificará o material dentro da cuba, exemplos de processo são a Stereolithography (SL) e Digital Light Processing (DLP).

A fusão em leito de pó utiliza tecnologia avançada para a obtenção de peças por MA, usando laser ou elétrons como fontes de energia térmica para fundir a camada de pó que estará sobre uma outra camada (Duda; Raghavan, 2018). De maneira básica a PBF sinteriza camada de pó que é colocada sobre plataforma e após a sinterização é espalhada uma nova camada, há a formação de uma cama de pó, daí o nome da técnica empregada. Selective Laser Melting (SLM) e MJF são exemplos de tecnologias que utilizam esse princípio como base.

### 2.1.2 Tecnologia Multi Jet Fusion

A MJF é uma tecnologia que se enquadra na técnica de Power Bed Fusion, tendo como base a utilização de matriz de jato de tinta para aplicação de agentes de fusão e de detalhamento que serão fundidos formando uma camada sólida (3DExperience Marketplace, 2022). Os agentes de detalhamento são injetados ao redor dos contornos para possibilitar a obtenção de objetos o mais realista possível. A patente da MJF ainda pertence a empresa Hewlett-Packard (HP) e foi concebida buscando superar as limitações das atuais tecnologias 3D até então existentes. A Figura 2 mostra um resumo o processo de impressão 3D por MJF.



Fonte: HP MJF Handbook (2021).

A tecnologia MJF trabalha com matéria-prima misturada, atuando com material virgem misturado ao reutilizado, sendo recomendado pela própria HP a proporção de 20% de material virgem e 80% de material reutilizado para alguns materiais e que essa proporção pode chegar a 100% em alguns casos. A fabricante recomenda a utilização de 80% de pó usado e 20% de pó virgem para materiais como PA12 e PP, sendo para o PA11 indicado a taxa de 30% virgem e 70% de pó usado. Alinhado a isso, 80% do pó depositado permanece sem ser fundido e desse percentual, algo em torno de 70% é coletado e colocado novamente para utilização de impressões futuras (Pandelidi; Lee; Kajtaz, 2021). Isso mostra a importância de uma alta taxa de utilização de pó que em algum momento já foi usado em anterior processo de impressão, colaborando com redução de impactos que seriam gerados com o descarte dessa grande quantidade de pó.

Tendo isso como base, Pandelidi, Lee e Kajtaz (2021) investigaram os efeitos das taxas de atualização do pó (nova mistura do material) de PA11 quando aplicado em tecnologia MJF analisando material 100% virgem, proporção de 70% usado e 30% virgem, além de material 100% usado. A partir dos ensaios aplicados os autores identificaram que as amostras fabricadas com pó 100% usado apresentaram resultados inferiores aos dos outros cenários, além disso, mesmo com as amostras de PA11 misturado apresentando maior porosidade os resultados gerais mostraram que o pó pode ser reutilizado com sucesso em impressões MJF.

Inicialmente o processo se dá com aplicação de camada de pó pré-aquecido que é levado da parte interna da unidade de construção para sua parte superior, sendo espalhada por rolo. Posteriormente são aplicados os agentes de fusão e detalhamento, em que o agente de fusão absorve mais a energia fornecida pelas lâmpadas infravermelho que movem a superfície de impressão para fundir o material, a camada é posicionada no mesmo cabeçote integrado onde são aplicados os agentes para que o aquecimento ocorra em sequência (Araujo, 2022). Assim na região contendo agente de fusão há fusão e na região contendo agente de detalhamento há permanência de pó.

O processo de impressão envolve a utilização de dois agentes aplicados na plataforma de construção, agentes de fusão e agentes de detalhamento, o primeiro sendo aplicado onde o pó deve fundir e o último sendo aplicado nas bordas da peça para alterar o processo de fusão e criar superfícies lisas (HP MJF Handbook, 2021). Como apontado, a tecnologia MJF faz uso de dois agentes químicos durante a impressão, inseridos para fornecer alta resistência e bom acabamento superficial à peça. O agente de fusão é depositado nas regiões que devem ser

fundidas e contém principalmente negro de fumo, enquanto o agente de detalhamento é composto principalmente por água e depositado nas bordas da peça para garantir a qualidade superficial das peças (Koh et al., 2023).

Mele et al. (2020) explica que o cabeçote de impressão deposita gotas do agente de fusão sobre a camada de pó e ao mesmo tempo deposita o agente de fusão nas áreas de fusão, enquanto isso as lâmpadas infravermelhas derretem as regiões contendo o agente de fusão. Sendo papel do agente de detalhamento limitar a difusão de calor fora da parte fundida. Conforme Koh et al. (2023), o processo de espalhamento de camada de pós, pré-aquecimento, deposição de agente de fusão e detalhamento e aplicação da fonte de energia (lâmpada infravermelha) é repetido até que seja obtida a peça final de interesse. A impressora HP Jet Fusion 5200 é uma versão melhorada do seu lançamento anterior, a 4200, com mais funções e desenvolvimento tecnológico, sendo a 5200 uma impressora que apresenta as características expostas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características da impressora HP Jet Fusion 5200.

<b>Características</b>	
Volume de construção	380 mm x 284 mm x 380 mm
Espessura de camada	80 µm, 110 µm
Peso da máquina	880 kg
Resolução de impressão	1200dpi
Velocidade de impressão	Impressão equilibrada: 11h30 Impressão rápida: 9h30
Materiais compatíveis	HP 3D High Reusability PA12 HP 3D High Reusability PA 11 HP 3D High Reusability PA12 GB HP 3D High Reusability PP habilitado pela BASF BASF Ultrasint® TPU01

Fonte: HP (2020a).

Ao fim do processo camada a camada, a unidade de construção é levada para a estação de processamento para que ocorra o resfriamento da peça impressa, seu desempacotamento e

recuperação, além da atualização do material de construção. Segundo Morales-Planas et al. (2018), a cabeça de impressão dessa tecnologia imprime agentes funcionais em locais precisos no material que definem a geometria e as propriedades da peça, gerando elevada precisão dimensional por imprimir milhões de gotas por segundo quando comparada com outras tecnologias de MA.

De forma resumida, para o processo de impressão na HP Jet Fusion 5200 o pó do material utilizado é preparado na unidade de desenvolvimento, este depois sendo levado para parte interna da impressora para que todo o processo seja realizado (HP, 2022). Ao final da impressão a unidade pode ser separada para realização de um resfriamento natural, seguido de desempacotamento com a retirada do pó não fundido e posteriormente é realizada a limpeza da peça impressa. Na Figura 3 são mostrados componentes da impressora Jet Fusion 5200.

Figura 3 - Componentes básicos da impressora HP Jet Fusion 5200: impressora, unidade de desenvolvimento e unidade de resfriamento natural, respectivamente.



Fonte: SKA (2023).

Os agentes são capazes de controlar as dimensões dos volumes pontuais formados, ou seja, em cada voxel formado. Araújo (2022) define o voxel como um pixel volumétrico, sendo que dentro de um gráfico digital o pixel representa a menor unidade formadora e a quantidade de pixels define a qualidade da imagem e sua boa definição. O mesmo conceito é válido a impressão 3D, onde o voxel representa a menor unidade tridimensional de uma rede regular, podendo cada voxel ter suas propriedades controladas pelo uso dos agentes químicos.

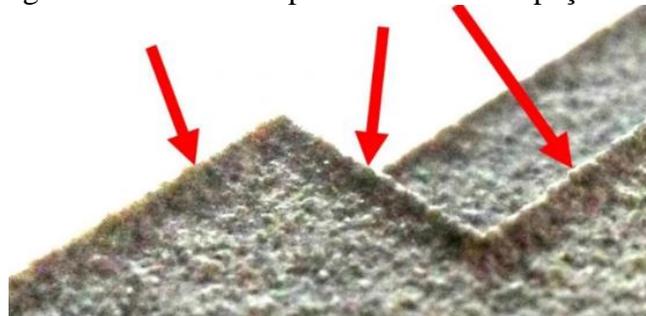
Segundo Moura (2020), com a MJF é possível obter diversas variedades de acabamento para uma gama de materiais, otimização de custo e qualidade das peças com materiais reutilizáveis, melhor eficiência em função de um plano de produção mais confiável e previsível,

além de contar com impressão em espaço fechado e materiais classificados em não perigosos. Esse é uma tecnologia que pode alcançar o setor do mercado tanto para protótipo quanto para as peças finais no campo do manuseio de fluidos, substituindo processos convencionais como a moldagem por injeção (Morales-Planas et al., 2018).

A HP (2017) relata que as peças impressas através da tecnologia MJF podem ter alguns defeitos característicos, como a dobra, efeitos da capilaridade e empenamento. Peças impressas com angulação inferior a  $20^\circ$  com o plano horizontal podem apresentar de forma nítida a diferença de camadas nessas superfícies, esse defeito de degrau pode ser evitado ao se colocar as superfícies apresentando ângulo superior ao de  $20^\circ$  com o plano horizontal.

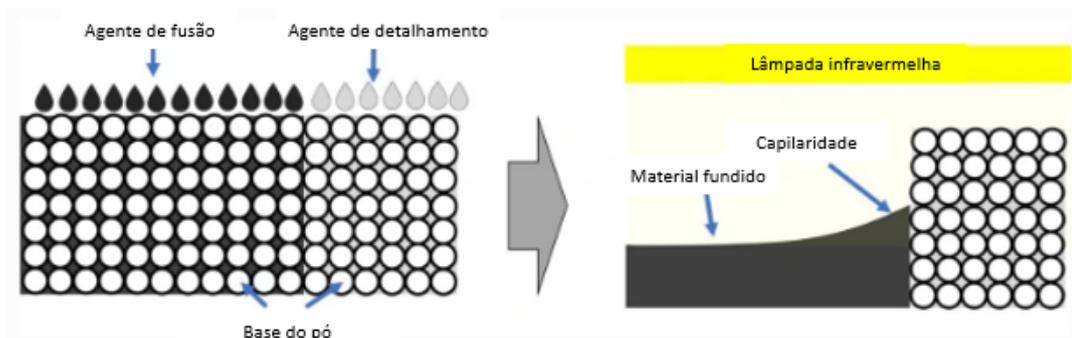
Já o efeito causado pela capilaridade é algo característico na MJF e gera arestas vivas no perímetro da peça impressa, como apontado por Mele et al. (2021), podendo ser observado na Figura 4. Causado pelos agentes químicos utilizados no processo que geram tensão superficial no polímero fundido que ocasiona distorção do menisco líquido próximo ao pó adjacente, assim a superfície líquida se inclina na interface entre o polímero fundido e o sólido. Essa interação pode ser observada na Figura 5.

Figura 4 - Efeito da capilaridade em uma peça MJF.



Fonte: Mele et al. (2021).

Figura 5 - Esquema do surgimento do defeito de capilaridade.



Fonte: adaptado de Mele et al. (2021).

Outro defeito é o de empenamento, comum em peças com grande face plana, gerando um leve entortar. A HP recomenda para diminuição desse defeito em peças MJF um resfriamento de aproximadamente 50% a mais do que o recomendado e posicionamento da peça de forma centralizada na plataforma de impressão.

Por meio da tecnologia MJF são gerados componentes utilizando materiais como a poliamida 11 (PA 11), considerado pela HP como ideal para produção dúctil, o PA12, considerado ideal para uma produção forte e com baixo custo (HP, 2022). Também é utilizado o PA12 preenchido em 40% por esferas de vidro, ideal para produção de peças rígidas e com dimensões estáveis, além disso tem-se aplicação do polipropileno (PP) habilitado pela BASF, ótimo para produção de peças com resistência química, o TPA habilitado pela Evonik, considerado ideal para produzir peças leves e flexíveis e por fim o elastômero TPU, nova atualização nos materiais utilizados por impressoras HP Jet Fusion 5200.

A HP traz em seu portfólio peças fabricadas utilizando alguns dos materiais citados na Tabela 0X1, podendo esses serem observados na Figura 6, sendo possível identificar itens como fivela de liberação, órteses e suporte de retrovisor, como exemplos.

Figura 6 - Peças impressas utilizando diferentes materiais: a) PA11, b) PA12 e c) PP.



Fonte: HP (2022).

De acordo com Cai et al. (2021), o PA12 é o material utilizado de forma mais ampla nas tecnologias pertencentes ao princípio PBF, isso graças à sua ampla faixa de temperatura entre o processo de aquecimento e o de resfriamento. Em pesquisa os autores compararam as propriedades de corpos de prova de PA12 impressos por Selective Laser Sintering (SLS) e por MJF, sendo encontrado que a resistência à tração por MJF foi maior do que por SLS para a

orientação Z e quase a mesma para as orientações X e Y. Além disso, a tecnologia MJF gerou melhor acabamento superficial com menores desvios de perfil quando comparado com o SLS.

Além das vantagens em propriedades a MJF gera menos impactos ambientais quando comparada com outras tecnologias de MA, como afirma Tagliaferri et al. (2019) ao afirmar que a tecnologia MJF gera menos impactos que as tecnologias de Fused Deposition Modeling (FDM) e a SLS. Para a impressão de componentes a MJF pode chegar a gerar metade dos impactos ambientais alcançados pela SLS, apresentando ainda menor contribuição associada aos danos causados por substâncias inorgânicas liberadas pelo processo.

## **2.2 Poliamida 12**

Em virtude de sua alta temperatura de fusão e boas propriedades mecânicas as poliamidas (nylons) pertencem ao grupo dos plásticos de engenharia, normalmente feitos de matéria-prima que derivada do petróleo. Hirschberg e Rodrigue (2023) destacam que os nylons são comumente utilizados na indústria e apresentam um mercado global de 8 milhões de toneladas por ano, devendo chegar a 10,4 milhões de toneladas em 2027, algo equivalente a 47 bilhões de dólares.

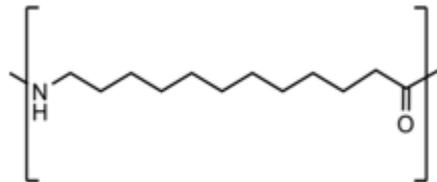
As poliamidas compreendem um grupo de polímeros semicristalinos que engloba variedade de materiais a depender dos monômeros empregados, ou seja, em dependência do tipo de molécula compondo a cadeia polimérica. Em virtude de suas interessantes propriedades como a resistência mecânica e elasticidade, as poliamidas apresentam alta aplicação de engenharia em dutos, tubos, engrenagens e em componentes de peças automotivas (Romao et al., 2009).

As poliamidas apresentam número elevado de grupos amidas planares (-CO-NH-), são bastante polares e formam pontes de hidrogênio entre as cadeias vizinhas. Hirschberg e Rodrigue (2023) afirmam que essa condição é bastante relevante para casos em que a configuração suporte a cristalização, produzindo assim fibras de alta qualidade, porém o nível de cristalinidade depende da estrutura química do PA e de seu processamento, sendo destaque o resfriamento empregado.

A PA12 é o polímero mais utilizado para processamento pelas tecnologias que utilizam o processo PBF, sendo a MJF uma das que mais o utilizam, além disso se trata de um termoplástico semicristalino. Sua grande utilização se deve à ampla faixa de temperatura

existente entre o início da temperatura de fusão e seu início da temperatura de cristalização, como apontado por Cai et al. (2021). A ampla faixa de temperatura causa uma restrição durante a cristalização gerando redução no acúmulo de tensões residuais e distorções. Sua unidade repetitiva está apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Unidade repetitiva do PA12.



Fonte: Adaptado de Hirschberg e Rodrigue (2023).

Além disso, dentro da classe das poliamidas o PA12 é o polímero que apresenta a menor absorção de umidade e boa resistência ao impacto, sendo aplicações comuns à sua utilização em linhas de combustível, selos, correias e conectores (Connor; Dowling, 2020). As características de resistência do PA12 favorecem sua aplicação na área automotiva, biomédica, aeroespacial e outras que buscam alto desempenho como resposta (Chen et al., 2023).

Em virtude de suas diversas vantagens o PA12 é um pó bastante utilizado por tecnologias de MA, um exemplo é a utilização desse polímero e de seus compósitos pela tecnologia SLS, onde acaba ocupando aproximadamente 90% da participação dentro deste mercado, como aponta Yelamanchi et al. (2021). Fatia essa que tem crescido por causa da melhora de seu desempenho possibilitando ainda maior gama de aplicações e possibilidade de utilização por tecnologias de MA, como a MJF.

As propriedades e processamento do PA12 aplicado a MJF vem sendo bastante estudados desde que essa tecnologia chegou ao mercado gerando avanços em qualidade e complexidade dos componentes. Rosso et al. (2020) compararam as propriedades de componentes em PA12 fabricados por tecnologia MJF e por SLS, analisando as propriedades dos pós utilizados e das propriedades das amostras ao ensaio de tração, dureza e análises morfológicas.

Outro estudo que fez esse mesmo tipo de comparação foi o de Xu et al. (2019), onde avaliou as propriedades de componentes em PA12 fabricados pelas duas tecnologias ao realizar ensaio de tração e impacto nos mesmos. Identificaram que as propriedades mecânicas das amostras em SLS foram superiores às da MJF, principalmente o módulo de elasticidade e o

alongamento à ruptura, podendo ter ocorrido devido a maior densidade das amostras em SLS. Também foi observado que a rugosidade superior das amostras foi extremamente próxima tanto para as amostras em MJF quanto em SLS, porém a rugosidade da superfície inferior das amostras em MJF foi muito superior àquela observada em SLS.

Abbott, Sperry e Crane (2021) investigaram a relação entre a porosidade e as propriedades mecânicas em peças produzidas em PA12 pelas tecnologias MJF e por outra tecnologia baseada em laser e quando ambas foram tratadas por pressão isostática quente, sendo avaliadas propriedades de resistência e tenacidade do material. Assim, identificaram que as propriedades de ambas as tecnologias quando não tratadas não apresentavam relativa distinção entre si, porém após o tratamento as amostras MJF apresentaram melhora de resistência, mas não melhora na sua deformação máxima. Apontando para algum outro fator além da porosidade como o responsável pela ductilidade reduzida dessas peças quando comparada com PA12 por processos convencionais como moldagem por injeção.

Yelamanchi et al. (2021) analisaram o desempenho mecânico e à fadiga de vasos pressurizados fabricados em PA12 por tecnologia MJF para aplicação na indústria automotiva. Os autores apontam que as peças estudadas apresentaram estruturas com capacidade de serem utilizadas em aplicações de armazenamento quando há necessidade de suportar pressão tanto em condição de temperatura ambiente ou a altas temperaturas.

Já Srinivas et al. (2021) propuseram uma nova estrutura tetraquiral fabricado em PA12 por meio da tecnologia MJF e analisaram suas propriedades de compressão, utilizando dois tipos dessa estrutura com diferentes comprimentos de escoras. Os autores observaram que o modo de deformação e a absorção de carga pela peça variava de acordo com a direção de aplicação da carga e concluíram que existe uma alta precisão na tecnologia MJF utilizada e uma boa deposição do pó de PA12.

Palma et al. (2019) investigaram o efeito da orientação de construção em amostras impressas em PA12 por MJF, para isso utilizaram impressões na vertical e horizontal. A partir disso observaram as amostras impressas na vertical apresentavam deformações de ruptura 25% menores e redução no valor do módulo de elasticidade, enquanto apresentavam dureza 30% maior que as amostras impressas na horizontal.

Buscando analisar o efeito da posição de construção na história térmica, cristalização e propriedades mecânicas, Chen et al. (2022), realizaram a impressão de amostras de PA12 por

MJF em diferentes locais da cuba de impressão. Com base nos resultados encontrados foi identificado que as amostras localizadas na região central passaram por um resfriamento mais lento, algo favorável ao crescimento do cristal gerando maior cristalinidade, apresentando ainda módulo de tração ligeiramente maior e alongamento na ruptura significativamente menor que o das amostras impressas nas bordas. Mostrando relevante influência da posição de construção sobre as propriedades analisadas.

Muitos estudos foram e seguem sendo realizados sobre a tecnologia MJF e também sobre o material polimérico PA12, porém todos focados em comparar a tecnologia com outras que utilizam o mesmo princípio de MA (PBF) ou focados em analisar os parâmetros de processamento e implicações nas propriedades geradas. Nenhum estudo foca em condições de aplicação de determinado componente produzido em PA12 por MJF, principalmente para aplicações voltadas para setores como o de óleo e gás, onde há necessidade de integridade do componente. Isso pode ser mais bem observado na Tabela 2, onde são mostrados conteúdos de pesquisas voltadas para analisar poliamidas em imersão, porém poucos são focados de fato na PA12 e em imersão em água salina.

Além disso, ao se fazer uma busca em bases de dados Scopus e Web Of Science por artigos utilizando as palavras chaves “seawater AND polyamide AND degradation”, delimitando a busca por publicações na língua inglesa entre os anos de 2013 a 2023, é identificado um mapa de palavras mostrando que o foco dessas pesquisas não eram PA12 para MA. Esse mapa de palavras pode ser observado na Figura 8 e na Figura 9 estão apresentados os dados de relevância sobre as publicações encontradas, como palavras mais frequentes e a ocorrência das pesquisas ao longo dos anos analisados.

Figura 8 - Mapa de palavras utilizando “seawater AND polyamide AND degradation” para busca em bases de dados Web of Science e Scopus.

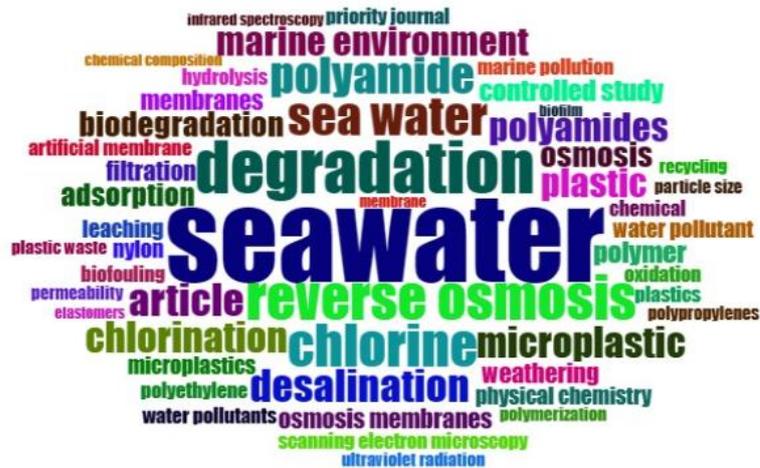
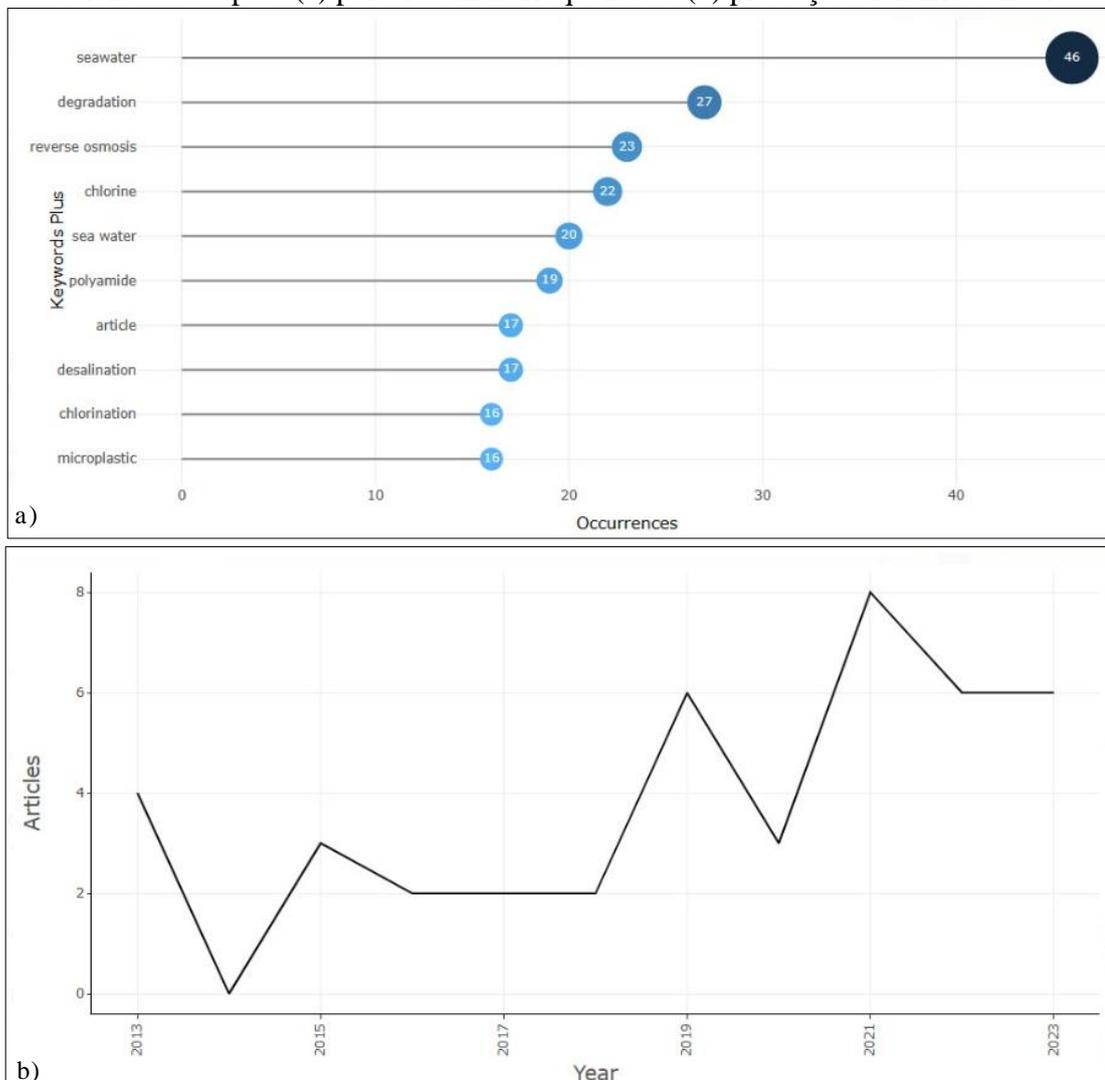


Figura 9 - Principais dados das 60 publicações encontradas nas bases de dados Web of Science e Scopus: (a) palavras mais frequentes e (b) produção científica anual.



Os dados apresentados indicam aumento por pesquisas ao longo dos últimos 10 anos, estando estas focadas em água do mar, degradação e osmose reversa, sendo estas as palavras

que mais apareceram nas publicações analisadas. Tendo a poliamida aparecido apenas 19 vezes em todas essas publicações, além disso, não é identificado um afunilamento sobre o tipo de poliamida estudada, como por exemplo PA12, PA6, PA11, porém é observado o aparecimento da palavra polipropileno. Possivelmente esse resultado indica que as pesquisas estão voltadas para analisar a degradação de material polimérico quando em água do mar. E ao inserir nessa busca a palavra-chave “additive manufacturing” as bases de dados indicam a não ocorrência de resultados encontrados

Tabela 2 - Conteúdo de pesquisas sobre imersão de poliamidas.

Referência	Material	Processo	Objetivo	Ensaio empregados	Conclusão
Hernández e Dalmeida (2017)	PA12	Corpos de prova usinados diretamente de tubos extrudados	Investigar a variação das propriedades mecânicas e térmicas após envelhecimento em óleo de caráter parafínico durante 3360 h	Imersão dos corpos de prova em óleo, teste de excitação por impulso e teste de flexão de 3 pontos, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raio-X, análise termogravimétrica	Considerando as variações de cor, peso, volume, propriedades mecânicas, cristalinidade e as pequenas variações em relação aos grupos funcionais e propriedades térmicas encontradas no trabalho, foi concluído que o PA12 tem boa resistência ao envelhecimento nas condições estudadas.
Paolucci, Peters e Govaert (2019)	PA12	Moldagem por compressão e sinterização a laser	Investigar a influência da tensão, temperatura e umidade relativa (seco, 50% e 75% de umidade) na falha controlado por plasticidade em amostras moldadas por compressão e sinterizadas a laser	Armazenamento das amostras em dessecador (em condição de vácuo e contendo solução de água salina a 50% e 75% de umidade), determinação da absorção de massa de água, ensaio de tração, ensaio de fluência, análise térmica mecânica dinâmica (DMTA) e análise de raios-X	O PA12 quando sinterizado contribui para uma tensão de escoamento menor que o mesmo quando moldado, o mesmo foi observado para a taxa de deformação constante. Enquanto na resposta mecânica a longo prazo os dois processos apresentaram comportamento comparável.
RAJESH, J. John et al. (2002)	PA6 e PA12	Moldagem por compressão e moldagem por injeção	Investigar a influência de absorção de água em propriedades físicas, mecânicas e tribológicas	Imersão das amostras em água, medição de água absorvida a cada 2h, teste de erosão e análise em microscopia eletrônica de varredura	O desgaste e as propriedades mecânicas das duas poliamidas analisadas sofreram influência da absorção de água. Alinhado a isso o PA12 apresentou aumento de propriedades de resistência e dureza que geraram melhora no desempenho de desgaste erosivo, enquanto o comportamento contrário foi observado para a PA6
Zheng, Meng e Liu (2022)	PA12 e PA12 reforçada com fibra de carbono (CF/PA12)	Selective Laser Sintering (SLS)	Investigar os efeitos do acoplamento no compósito e da higroscopicidade dos materiais sobre as propriedades mecânicas compressivas	Imersão dos corpos de prova em água destilada por 72 h, medição de massa de água absorvida, ensaio de compressão e análise por calorimetria de varredura diferencial (DSC)	O compósito apresentou menor absorção de água saturada quando comparado com o PA12, gerando uma redução significativa de 15% no limite de elasticidade deste último, mas não no CF/PA12, indicando favorecimento pela fibra de carbono

Continuação da Tabela 2: Conteúdo de pesquisas sobre imersão de poliamidas.

<b>Referência</b>	<b>Material</b>	<b>Processo</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Ensaio empregados</b>	<b>Conclusão</b>
Silva, Tognana e Salgueiro (2013)	Poliamida comercial	Corpos de prova cortados de barra comercial como recebida (marca registrada Grilon)	Estudar a absorção e desorção da poliamida comercial em diferentes temperaturas (20 a 90 °C) e variação do módulo de elasticidade para amostras com diferentes espessuras	Imersão em água, medição de absorção de água e técnica de excitação por impulso para determinação do módulo de elasticidade	Foram observadas diferenças significativas na massa de água na saturação nas amostras com diferentes espessuras, além disso o módulo de elasticidade tem dependência do estado vítreo ou borrachoso no qual o polímero se encontra. Os valores de módulo de elasticidade quando em estado de processo de desorção
Lei et al. (2019)	PA6 reforçada com fibra de carbono (CF/PA6)	Preparação por composição fundida utilizando extrusora	Investigar a captação de água nos compósitos CF/PA6 pela medição experimental, análise teórica e numérica simulação	Imersão de corpos de prova em água a 25 °C por 24h, determinação de modelo de difusão e descrição de modelos numéricos	O comportamento de sorção de água é bastante afetado pela presença de fibra de carbono, assim a CF/PA6 absorve menos água que a PA6.
Sang et al. (2018)	PA6 e CF/PA6, sendo as fibras de carbono previamente tratada com silano	Moldagem por injeção	Estudar a resposta mecânica de compósitos PA6 reforçados com fibras curtas submetidos ao envelhecimento hidrotérmico por imersão em água a 20, 40 e 60°C	Imersão de corpos de prova em água destilada a 20 °C por 1896h, 40 °C por 888h e 60 °C por 648h, ensaio de tração, ensaio de impacto, análise mecânica dinâmica (DMA) e observação de microestrutura	Foi observada a redução linear na resistência à tração e módulo de elasticidade e um rápido aumento na resistência ao impacto com o aumento da temperatura até que se atingiu um estado de equilíbrio. Observa-se também redução na temperatura de transição vítrea da PA6 durante o envelhecimento hidrotérmico.

### 2.2.1 Degradação das poliamidas

A degradação de polímeros pode ser abordada de várias maneiras e segundo De Paoli (2008), dentre elas estão os tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação, além do processo de iniciação destas reações. Podem ocorrer a cisão (quebra) de ligações da cadeia principal ou de grupos laterais, eliminação ou substituição de grupos de cadeias laterais, auto oxidação, despolimerização, reticulação e reações intramoleculares. Para os processos de iniciação dessas reações podem ser consideradas a forma fotoquímica, térmica, mecânica, química, radiação de alta energia ou stress-cracking.

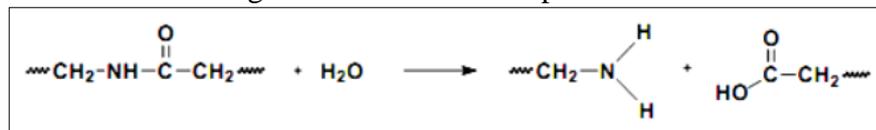
Segundo Schmidt (2018), independentemente de como o polímero irá se degradar, a iniciação é a primeira etapa desse processo e é caracterizada pela quebra de ligação química covalente da cadeia de qualquer parte da estrutura. Essas quebras de ligações geram espécies reativas que muitas vezes são radicais livres causadores da propagação desses processos quebra. Assim, maior energia é liberada para que ocorram quebra das ligações químicas.

Em polímeros obtidos por reações de condensação como é o caso dos poliésteres, policarbonato ou poliamidas, o principal causador de uma possível cisão da cadeia principal é o processo de hidrólise. Nesse processo as moléculas de água reagem com determinado grupo químico causando quebra de ligações e adição de oxigênio e de hidroxila a cada grupo restante (De Paoli, 2008). Para poliamidas a reação de hidrólise é intensificada na presença de ácido, base ou em alta temperatura.

As boas propriedades das poliamidas estão relacionadas com o grupo amida (-CONH) que também facilita a penetração de água e o torna higroscópico, afetando suas propriedades de forma direta pela absorção de água, como apontado por Romão et al. (2009). Podendo essa absorção ser controlada pelo número de grupos metileno existentes na cadeia principal do polímero. Na Figura 10 é possível observar a reação de hidrólise na poliamida e como ela é uma reação reversa a de polimerização por condensação.

Ao analisar a degradação da poliamida 11, Severino (2020) aponta que quanto maior for a cisão da cadeia principal, menor a distribuição de massa molar e por consequência o efeito de cristalização química é favorecido, diminuindo a distância interlamelar e gerando com isso um material fragilizado. Com isso, algumas propriedades mecânicas podem ser comprometidas.

Figura 10 - Hidrólise da poliamida.



Fonte: De Paoli (2008).

### 2.3 Manufatura aditiva no setor de óleo e gás

A MA usa um modelo como base e realiza a produção da peça camada a camada, sendo bastante utilizada na indústria aeroespacial, biomédica e sendo inserida lentamente na indústria de óleo e gás (Sireesha et. al, 2018). Os autores Wooldridge et. al (2020) afirmam que apesar de ser um setor onde a MA teve uma introdução a passos lentos, um benefício relevante seria na melhoria da cadeia de suprimentos, visto que as peças podem ser produzidas com baixa fiscalização humana. Isso possibilitaria a fabricação mais rápida de determinadas peças e a maior liberdade de produção de geometrias complexas.

A Figura 11 mostra alguns casos especulativos onde a MA pode ser utilizada no setor de O&G, sendo possível identificar que os casos de uso comprovado conseguem ser aqueles mais adequados para impressão e com maior valor proporcionado, estando aplicados na área de limpeza de ferramentas, em turbinas e em ambiente subaquático.

Figura 11 - Casos de uso de componentes MA na indústria de petróleo e gás.



Fonte: Sireesha et. al (2018).

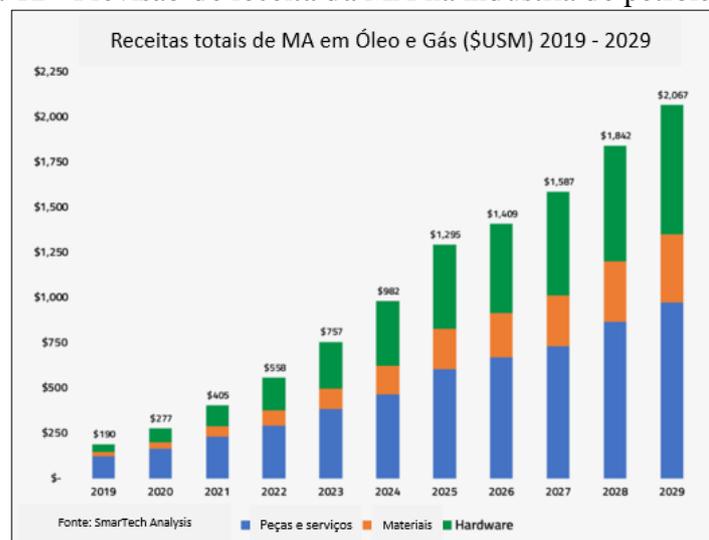
Segundo Zhong, Ornelaz e Krishnan (2017), os desafios da implementação da MA na indústria de óleo e gás envolvem a falta de dados de desempenho do material impresso, isso a

longo prazo, a falta de uma especificação de material para fabricação por MA, limitação de tamanho das máquinas para impressão metálica de precisão e não há experiência de domínio das funcionalidades de design usando impressão 3D. Por ser um setor conservador, muita atenção vem sendo destinada aos processos que usam a técnica de leito de pó, como o SLM e o EBM, já que ambos apresentam várias pesquisas e aplicações de sucesso dentro das indústrias aeroespacial, da saúde e automotiva.

Mesmo com o caminhar lento é impossível negar os benefícios a longo prazo que a MA pode gerar no setor de O&G, existindo já simulações totalmente transferíveis às aplicações necessárias ao setor (Acharya; Zhang; Yang, 2020). A MA permitiu que a GE Petróleo e Gás fabricassem um queimador de turbina a gás NovaLT16 reduzindo o seu tempo de desenvolvimento, gerando em economia algo em torno de 50% (Sireesha et. al, 2018). Isso fez com que a empresa fosse uma das primeiras em usar MA para impressão de peças pequenas como as válvulas e em alguns componentes de máquinas para petróleo e gás.

De acordo com Sun et. al (2021), a MA tem sido empregada para o desenvolvimento de ferramental para fabricação e na área de necessidade de prototipagem rápida, sendo apontado um potencial de receitas de mais de 2 bilhões de dólares até o ano de 2029 para o uso da MA na indústria de petróleo e gás, essa estimativa é mostrada na figura 12. A MA nesta indústria ainda é imatura, mas já entrou no estágio de fabricação direta em que os componentes de uso final são produzidos com uso material polimérico ou metálico, podendo gerar economia de tempo e custo estimado em 30 bilhões de dólares (Vendra et. al, 2020).

Figura 12 - Previsão de receita da MA na indústria de petróleo e gás.



Fonte: Adaptado de Sher (2019).

A industrialização das tecnologias de MA no setor de óleo e gás depende diretamente da garantia de qualidade em todo o processo e de se atingir um maior controle de processo, que possam auxiliar na redução de tempos para desenvolver determinados projetos e custos nas operações offshore (operações em mar).

Todos os esforços e pesquisas desenvolvidas na área acarretarão quebra de barreiras para o setor, limitações como velocidade e dimensão máxima da peça podem ser superadas, além de que com maior desenvolvimento tecnológico o desempenho de materiais de MA nos ambientes O&G vão ser mais esclarecidos, sendo fornecidos dados sobre corrosão, fadiga, entre outras propriedades relevantes. A quebra dessas barreiras e desenvolvimentos tecnológicos na área é o que vai determinar a utilização desse processo para fabricação de componentes em localidades remotas (Wooldridge et. al, 2020).

De acordo com Sireesha et. al (2018), as oportunidades existentes na indústria de óleo e gás não estão limitadas apenas a peças de máquinas, mas também podem ser analisadas oportunidades em componentes que são considerados não críticos e com menores exigências de qualidade. Além de que uma das maiores contribuições da MA para o setor é a possibilidade de fabricação de componentes suscetíveis a falha diretamente no local ou bem próximo dele, implicando diretamente na necessidade de estoque e diretamente no tempo de espera pela chegada do componente vindo do fornecedor, reduzindo tempo de parada de serviço ou até mesmo o eliminando.

O setor de óleo e gás faz sua exploração de duas formas distintas, onshore (em terra firme) e offshore (em águas profundas), e em ambas são necessários diversos equipamentos para que prospecção, a exploração, a extração e o refino possam acontecer. As plataformas offshore de petróleo (em alto mar) podem ser de perfuração, de produção ou até mesmo ter as duas funções, como é o caso de unidades flutuantes com capacidade de produzir, armazenar e transferir petróleo, atuando em águas profundas e ultraprofundas (PETROBRAS, 2014).

As implementações de tecnologia vêm ocorrendo de maneira direta nas operações ou por meio de utilização de determinados equipamentos produzidos por processos de fabricação considerados como menos geradores de impactos ambientais. Muitas empresas do setor têm investido em tecnologias que possam colaborar com a eficiência, segurança e sustentabilidade das operações, sendo exemplos as tecnologias de automação, inteligência artificial e análises da utilização de processos oriundos da indústria 4.0, como a MA.

Khaleed et al. (2020) aponta que fabricantes de veículos autônomos subaquáticos estão utilizando a MA para produção de componentes para aplicação em ambientes considerados bastante exigentes, isso em virtude das limitações na fabricação de perfis complexos com a utilização de processos convencionais. Como no caso de componentes desses tipos de veículos e que costumam operar em profundidades de até mesmo 2500 m abaixo do nível do mar, recorrendo para tecnologias de MA que utilizam a fusão de leito de pó como base, a SLS e a MJF.

Os primeiros robôs submarinos utilizados surgiram em 1970 como apoio para os mergulhadores na sua tarefa de inspeção das estruturas de aço das unidades flutuantes (Shukla; Karki, 2016). Poucos anos depois esses robôs já contavam com sensores para coletas de amostras e envio de imagens por câmeras e as atividades na parte externa dos cascos das unidades flutuantes passaram a ser realizadas por robôs equipados com componentes capazes de realizar todo o processo de forma eficiente e segura.

A MA pode ser utilizada de diversas formas para aplicações marítimas, como apontado por Ziólkowski e Dyl (2020) ao apresentarem a utilização desse processo para produção de casco submarino, possibilitando a limitação de tempo de produção do componente e chegando a reduzir os custos em até 90%, custos que por processos convencionais chegam de 600 a 800 mil dólares. Outra aplicação trazida pelos autores é na produção de tampas protetoras de rocas, utilizadas para evitar danos causados por impacto, corrosão ou sujeira em parafusos, pinos roscados ou hastes. Quando produzido por MA permitem a alteração de design e melhor resposta em utilização.

Breddermann et al. (2016) traz como outra possibilidade da MA a produção de caixas de pressão do tipo hemisfério para aplicação subaquática feitas por MA em titânio e cerâmica, estas apresentaram desempenho promissor em suas aplicações e com maior liberdade de design. Já Sher (2019) cita a MA na produção de queimadores de gás utilizados pela indústria de óleo e gás, reduzindo de forma significativa o custo e o tempo de reparo de seus componentes, fazendo com que a MA fosse adotada em maior escala para impressão de determinados componentes.

Segundo dados da Empresa de Pesquisa Energética o continente americano é o maior ofertante global de petróleo, sendo seguido pelo Oriente Médio e pela Europa e Eurásia. Sendo o primeiro semestre do ano de 2022 o período de retomada das atividades presenciais, o que

acabou por reacquecer a demanda de combustíveis e elevar a produção brasileira. O setor de óleo e gás é um dos principais setores econômicos do Brasil, responsável por uma parcela significativa da receita do país, sendo um grande produtor de óleo e gás com reservas offshore importantes.

As grandes empresas e aquelas com operações em localidades variadas têm buscado ampliar e monitorar suas ações, visto que com o aumento do número de comunidades às quais essa pode impactar, maior serão as chances de gerar impactos ambientais (Toscano et al., 2022). As possibilidades de impactos existentes e a busca por parte das empresas por tecnologias que gerem a mitigação de suas emissões torna mais relevante as análises e discussões sobre sustentabilidade de tecnologias utilizadas por empresas do setor de óleo e gás.

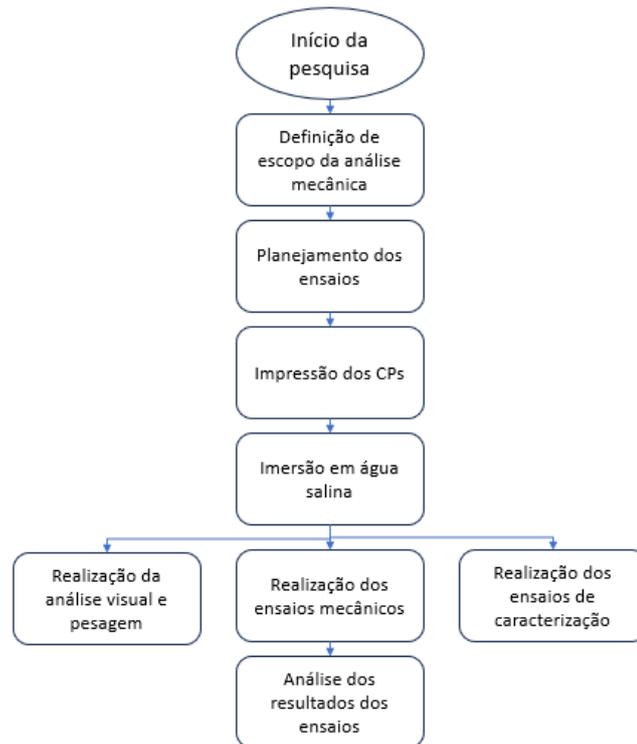
Muitas das empresas que se autodeclaram sustentáveis ou engajadas em adequar suas ações para reduzir impactos ambientais não declaram as melhorias geradas pelas suas iniciativas e podem camuflar informações negativas existentes (Mota; Mazza; Oliveira, 2012).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada neste estudo é do tipo experimental e conforme Gil (2002), esta consiste na determinação de um objeto de estudo, na seleção das variáveis que poderiam lhe influenciar, na definição das formas de controle e na observação dos efeitos gerados pelas variáveis sobre o objeto selecionado.

A metodologia aplicada neste estudo tem como base os objetivos específicos do estudo, assim são realizados ensaios buscando compreender o comportamento mecânico da PA12 utilizada em MA quando imersa em água salina em baixa temperatura, buscando assim apresentar dados de propriedades ao longo de vários dias de imersão. Um fluxograma da metodologia do estudo é mostrado na Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma da metodologia global utilizada no estudo.



#### 3.1 Material

Nesse estudo foram produzidos 120 CPs por MA utilizando o material HP 3D High Reusability PA12, material ideal para produção robusta e de baixo custo com obtenção de peças com qualidade, conforme apontado pela HP. A taxa de mistura utilizada para o material foi de 80% de pó reutilizado e 20% de pó virgem, como recomendado pela fabricante, estado as características do pó de PA12 utilizado apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características do HP 3D High Reusability PA12.

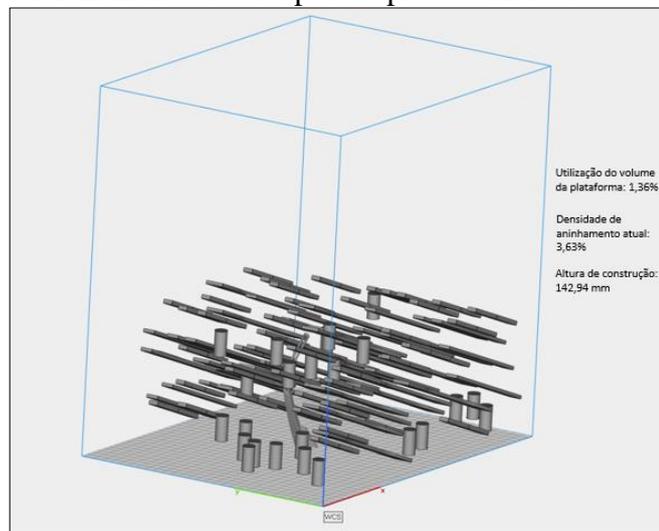
	Valor	Método
Ponto de fusão do pó (DSC)	187 °C / 369 °F	ASTM D3418
Tamanho da partícula	60 µm	ASTM D3451
Densidade aparente do pó	0.425 g/cm <sup>3</sup> / 0.015 lb/in <sup>3</sup>	ASTM D1895

Fonte: HP (2022).

### 3.2 Processo de impressão

A impressão dos CPs foi realizada em uma impressora HP Multi Jet Fusion 5210 respeitando a recomendação do fabricante para distância de 7 mm entre as peças, sendo utilizada também orientação na direção Z com inclinação de 20°, sendo mostrado na Figura 14 o posicionamento dentro da cuba de impressão. A impressora utiliza tecnologia MJF, com volume de construção efetivo de 380 x 284 x 380 mm (15 x 11,2 x 15 in), velocidade de impressão de até 5058 cm<sup>3</sup>/h (309 pl<sup>2</sup>/h), resolução de impressão de 1200 dpi, além de fornecer espessura de camada de 0,08 mm (0,003 ln).

Figura 14 - Posicionamento dos corpos de prova dentro da cuba de impressão.



A impressora fica alocada no Bureau SENAI CIMATEC de Manufatura Aditiva, localizado no CIMATEC PARK, ela possui três equipamentos principais, a impressora propriamente dita, a unidade de desenvolvimento e a unidade de processamento, estando todas mostradas na Figura 15. Após a mistura do material em pó ser realizada, este foi encaminhado para a unidade de desenvolvimento, equipamento que fica acoplado à impressora e assim foi dado início ao processo de impressão, sendo utilizado durante o processamento o agente de

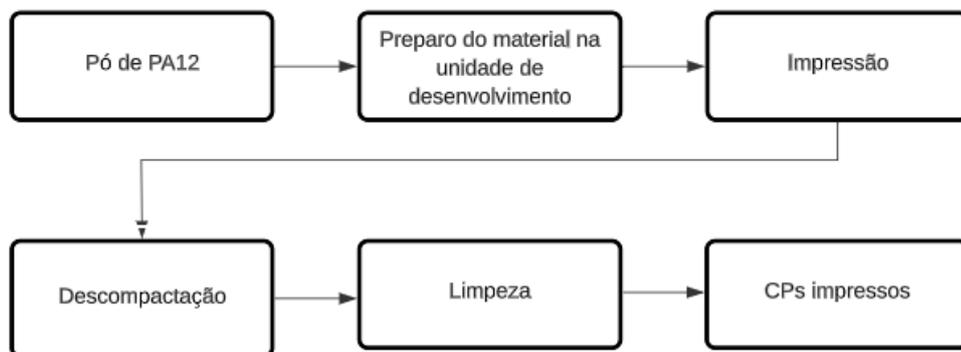
fusão e o agente de detalhamento e ocorrendo por meio do modo balanceado. O processo se baseia em uma etapa de laminação do pó e em sequência duas etapas de fusão.

Figura 15 - Composição da impressora com seus três principais equipamentos: (a) impressora em si, (b) unidade de desenvolvimento e (c) unidade de processamento.



Após o processo de impressão os CPs ficaram dentro da unidade de desenvolvimento em resfriamento lento de aproximadamente 23h, sendo posteriormente a unidade de desenvolvimento acoplada à unidade de processamento para descompactação das amostras. Por fim, estas foram levadas para limpeza em uma câmara onde passou por jateamento com microesferas de vidro. O esquema do processo de impressão pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 - Esquema do processo de impressão dos corpos de prova.



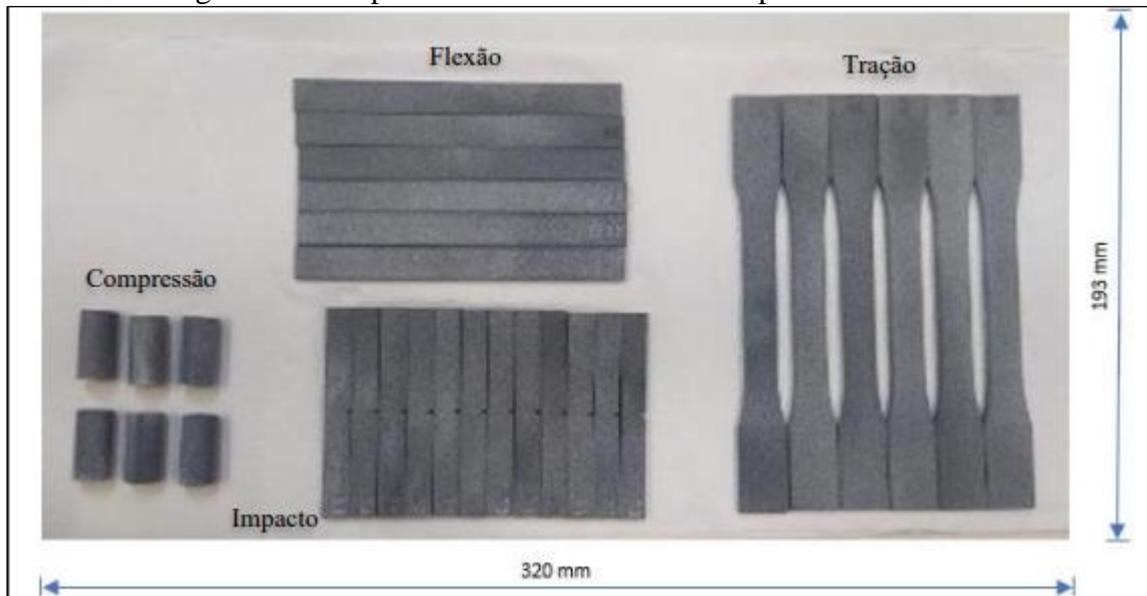
### 3.3 Ensaios de imersão em água salina

A metodologia do estudo teve como base a impressão de corpos de prova (CPs) em PA12 para imersão em água salina e posteriores ensaios de tração, flexão, compressão, impacto e caracterização por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria

diferencial exploratória (DSC) para cada grupo de CPs impressos. Esses ensaios mecânicos foram selecionados para compreender melhor o comportamento do PA12 impresso em MJF quando submetido a diferentes esforços, além de fornecer informações além daquelas para propriedades mecânicas já expostas pela fabricante da tecnologia e pela literatura, ambas focadas nas propriedades de tração e impacto.

Foram considerados diferentes tempos de imersão e para isso diferentes grupos de CPs de modo a atender os seguintes cenários: para não exposição (cenário 0) e para imersão em água salina para diferentes períodos, 28 dias (cenário 1), 56 dias (cenário 2) e 84 dias (cenário 3). Para cada cenário de análise foram considerados 6 CPs para ensaio de tração, 6 para flexão, 6 para compressão e 12 para ensaio de impacto. Os intervalos de tempos selecionados tiveram como base os estudos de Sang et al. (2018), Beltrán-Sanahuja et al. (2020), além de Kallio e Hedenqvist (2008), que serviram como parâmetro para análise e seleção dos intervalos. Na Figura 17 é mostrado um grupo de CPs para um dos cenários analisados.

Figura 17 - Grupo de CPs a serem analisados para cada cenário.



O planejamento da imersão em água salina teve como base a norma ASTM E1597 - Método de teste padrão para imersão em água salgada e teste de temperatura de módulos fotovoltaicos para ambientes marinhos, com algumas adaptações. A água do mar simulada foi preparada com utilização do sal marinho da marca Verosal Corais da empresa Veromar, o sal selecionado contém composição próxima à estabelecida na norma ASTM D1141 - Prática padrão para preparação de água oceânica substituta, respeitando a proporção indicada pelo fabricante de que para 30 L de água são utilizados 1 kg do sal. A composição básica do sal

utilizado é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição básica do sal Verosal Corais.

<b>Composição</b>	<b>Quantidade</b>
Sódio	9 g/L
Cálcio	420 mg/L
Magnésio	1250 mg/L
Potássio	400 mg/L
Estrôncio	6 mg/L
Boro	5 mg/L
Cloretos	16 g/L
Brometos	60 mg/L
Sulfatos	2,5 g/L
Carbonatos	110 mg/L

Fonte: Adaptado de Veromar (2023).

A água salina preparada foi colocada em recipiente de vidro, compartimento que pode ser visto na Figura 18, no qual foram adicionados os CPs e o conjunto foi posteriormente colocado em geladeira a temperatura de aproximadamente 5 °C para os cenários estabelecidos, ficando dentro da faixa indicada pela norma utilizada como base. Meinen et al. (2020) indicam que em águas em profundidade de até 4000 m a temperatura pode chegar a algo próximo de 5° C.

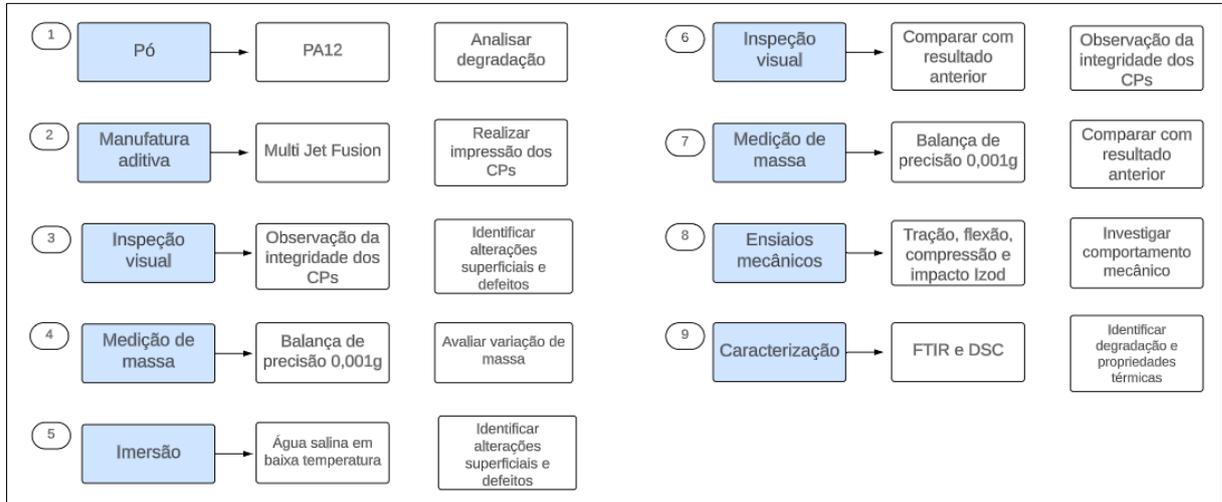
Figura 18 - Recipiente de vidro em que foram acondicionados os CPs para imersão em água salina.



Cada grupo de CPs foram retirados da imersão após os períodos de 28, 56 e 84 dias, secos com papel e após 2h foram levados para a realização dos ensaios mecânicos e caracterização. A metodologia de ensaios envolveu uma série de etapas realizadas em todos os CPs utilizados e em todos os 4 cenários considerados no estudo, 0 dias de exposição (sem

imersão), 28 dias, 56 dias e 84 dias de imersão em água salina em baixa temperatura. Um esquema resumo da metodologia de ensaios pode ser observada na Figura 19.

Figura 19 - Esquema resumo da metodologia de ensaios aplicada.



### 3.4 Caracterização mecânica

Todos os CPs foram analisados visualmente antes e após os diferentes tempos de imersão. O objetivo foi avaliar se algum tipo de degradação ou defeito superficial estariam presentes na superfície dos CPs e que pudessem de alguma forma influenciar os ensaios mecânicos. Todas as amostras tiveram suas massas medidas para analisar qualquer variação de absorção de água por contato do PA12 com a água salina, sendo para isso utilizada uma balança com precisão de 0,001g.

A variação de massa foi calculada a partir da medição das massas dos CPs, acontecendo em intervalos de 2 semanas e com utilização da Equação 1, onde  $m_t$  é massa da amostra após período de dias imerso em água salina e  $m_0$  é a massa da amostra antes da imersão. Depois de verificadas as variações dimensionais, de peso e de degradação superficial os CPs foram submetidos aos ensaios mecânicos detalhados a seguir.

$$VM\% = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

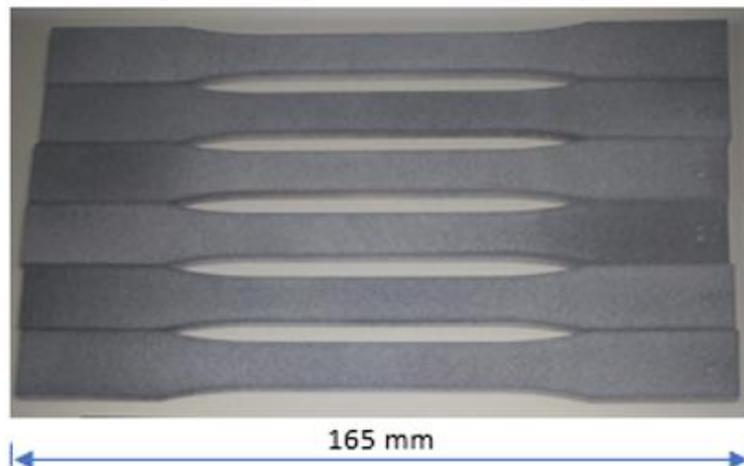
Além disso, todos os CPs impressos antes da imersão passaram por avaliação dimensional onde foram medidas as suas dimensões com uso de paquímetro digital com precisão de duas casas decimais. Sendo calculados a partir disso as médias e desvios padrões das medidas de largura, espessura, diâmetro e altura para todos os CPs a depender de sua

geometria.

### 3.4.1 Ensaio de tração

Os ensaios de tração se deram por meio da utilização do estabelecido na norma ASTM D638 - Método de teste padrão para propriedades de tração de plásticos, sendo utilizados 6 CPs para cada cenário, velocidade de ensaio de 5 mm/min e realizados em equipamento universal da marca EMiC modelo DL2000. Os CPs de tração foram impressos com as dimensões baseadas na norma ASTM D638 em gravatinha tipo I, 165 mm de comprimento, 19 mm de largura e 3,2 mm de espessura, sendo que a área útil do corpo de prova tem 115 mm de comprimento por 13 mm de largura. O grupo de CPs de ensaio de tração para cada cenário analisado pode ser visto na Figura 20.

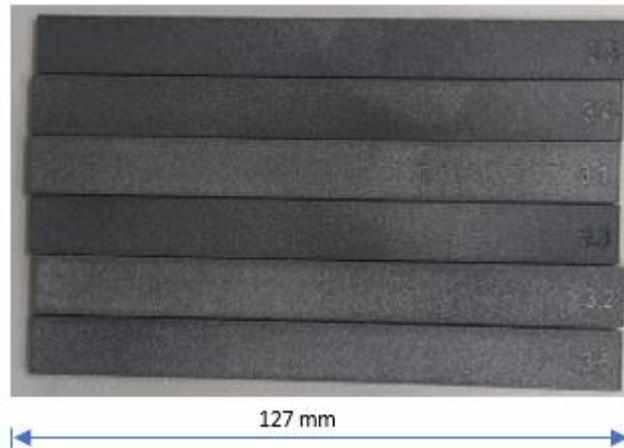
Figura 20 – Grupo de CPs para ensaio de tração para cada cenário.



### 3.4.2 Ensaios de flexão

Os ensaios de flexão de três pontos foram realizados em 6 CPs para cada cenário, sendo seguida o estabelecido na norma ASTM D790 - Método de teste padrão para propriedades de flexão de plásticos não reforçados e reforçados e materiais de isolamento elétrico. Foi utilizada velocidade de ensaio de 2 mm/min e realizados em equipamento universal da marca EMiC modelo DL2000. Os CPs de flexão foram impressos com as dimensões baseadas na norma ASTM D790, retângulos de 127 mm de comprimento, 12,7 mm de largura e 3,2 mm de espessura. O grupo de CPs de ensaio de flexão para cada cenário analisado pode ser visto na Figura 21.

Figura 21 - Grupo de CPs para ensaio de flexão para cada cenário.



### 3.4.3 Ensaios de compressão

Para os ensaios de compressão foram utilizados 6 CPs para cada cenário analisado, impressos com base nas dimensões informadas na ASTM D695 - Método de teste padrão para propriedades compressivas de plásticos rígidos. Foi utilizada velocidade de ensaio de 1 mm/min e utilizado equipamento universal da marca EMiC modelo DL2000 para a realização de todos os ensaios de compressão. O grupo de CPs de ensaio de compressão para cada cenário analisado pode ser visto na Figura 22.

Figura 22 - Grupo de CPs para ensaio de compressão para cada cenário.

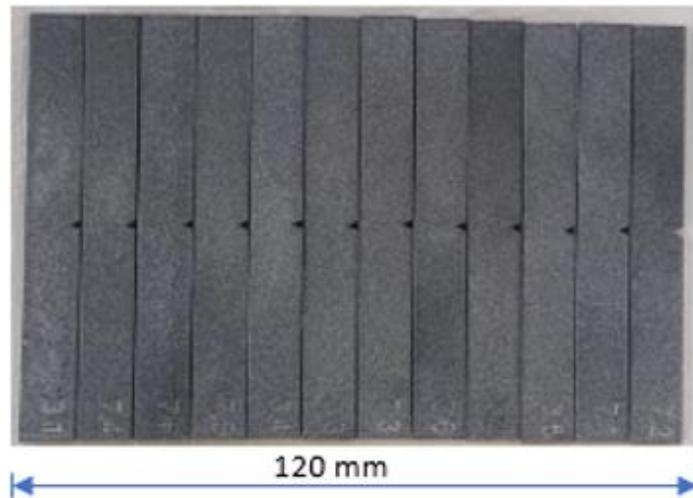


### 3.4.4 Ensaios de impacto izod

Foram ensaiados 12 CPs para cada cenário, seguindo o estabelecido na norma ISO 180

- Determinação da resistência ao impacto Izod, os ensaios foram realizados em equipamento da marca Instron, com martelo de 2,7 J. Os CPs de impacto foram impressos já contendo o entalhe central de 2 mm de profundidade e ângulo de 45°, com dimensões contidas na norma ISO 180, retângulos de 80 mm de comprimento, 10 mm de largura, 4 mm de espessura. O grupo de CPs de ensaio de impacto Izod para cada cenário analisado pode ser visto na Figura 23, após sua fratura os CPs de impacto foram utilizados para realização das análises de FTIR.

Figura 23 - Grupo de CPs para ensaio de impacto Izod para cada cenário.



### 3.5 Caracterização por FTIR

As análises por meio de FTIR foram realizadas a partir de pedaços dos CPs do ensaio de impacto, sendo as caracterizações realizadas para todos os 3 cenários considerados, sem imersão e em imersão durante 28, 56 e 84 dias. O FTIR foi realizado em Espectrômetro Nicolet iS10 FTIR da Thermo Scientific™ utilizando acessório de reflectância total atenuada (ATR), que possui divisor de feixe KBr de infravermelho médio otimizado de 7800  $\text{cm}^{-1}$  a 350  $\text{cm}^{-1}$ , sendo utilizado o software OMNIC.

Segundo Rajakumar et al. (2009), o FTIR é comumente utilizado para identificação de substâncias químicas e permite que grupos funcionais em compostos orgânicos sejam determinados. Isso faz com que este seja um dos métodos mais utilizados para investigar mudanças na estrutura química de polímeros.

### 3.6 Caracterização por DSC

O ensaio térmico utilizado foi o de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), realizado em equipamento da marca TA Instruments de modelo Q10. Os ensaios foram

realizados em corrida única de aquecimento e resfriamento de 25 °C a 250 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e purga de N<sub>2</sub> de 50 mL/min, como indicado em Cai et al. (2021). Para cada cenário foram utilizadas amostras em triplicata para garantir maior confiabilidade aos dados de temperatura e grau de cristalinidade identificados. As amostras utilizadas foram retiradas dos CPs de impacto Izod e tinham massa de aproximadamente 5 mg. Sendo utilizada a Equação 2 para cálculo do grau de cristalinidade.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \times 100 \quad (2)$$

Sendo o  $\Delta H_m$  a entalpia de fusão encontrada para o PA12 calculada através da área do pico de fusão e  $\Delta H_m^\circ$  a entalpia de fusão para o PA 100% cristalino, encontrado na literatura como 209,3 J/g.

### 3.7 Análise estatística

A análise estatística realizada tinha com base os Testes de Normalidade das Médias (ANOVA one way) dos resultados obtidos para cada cenário considerado no estudo, sendo todos os dados encontrados inseridos no software estatístico Minitab 19. A partir da introdução dos dados no software Minitab 19 foram obtidos de forma automática os Testes de Normalidade (Turkey).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

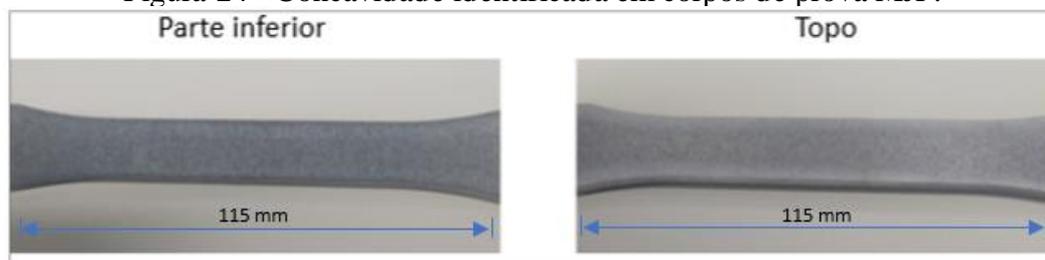
Os resultados foram encontrados com base na realização dos testes para atender aos objetivos específicos no trabalho, com isso são trazidas informações sobre as propriedades mecânicas da PA12 antes e após imersão em água salina por diferentes períodos e em baixa temperatura, a fim de simular a água do mar.

### 4.1 Análise de propriedades mecânicas e caracterização após imersão em água salina

#### 4.1.1 Análise visual

Durante a análise dimensional foi observada que uma das faces dos CPs apresentavam curvatura levemente côncava, sendo um padrão notado para diferentes dimensões de espessura e ocorrendo em todos os CPs impressos, como pode ser observado na Figura 24.

Figura 24 - Concavidade identificada em corpos de prova MJF.

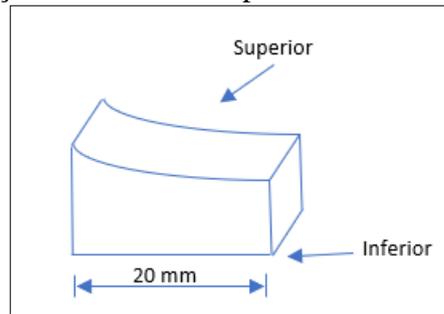


Mele, Campana e Monti (2019) apontam o efeito da capilaridade como causador da distorção identificada, sendo causado pelo agente de detalhamento que modifica o umedecimento nas proximidades do contorno da peça entre si e o agente de fusão, causando uma distorção nas curvas das superfícies dos líquidos. E quando em superfícies planas voltadas para cima, como o caso dos CPs, a distorção gera desvios das arestas.

Além disso, existe uma contração do material quando em processo de solidificação e resfriamento que alteram o volume da peça, causando depressão no centro da superfície superior (topo). Logo, podemos compreender que de forma básica a concavidade observada nos CPs impressos pode ter influência tanto do gradiente térmico durante a solidificação quanto da interação dos agentes químicos para seu surgimento. A Figura 25 traz uma ilustração da concavidade formada na superfície superior das amostras, tornando assim mais nítido o efeito.

De forma básica, há uma distorção do menisco líquido gerada pela alteração das condições de umedecimento nas proximidades do contorno da peça entre os dois agentes químicos, isso em decorrência da utilização do surfactante (Mele; Campana; Monti, 2019). Essa interação causa distorção nas superfícies voltadas para cima e juntamente ao encolhimento do material durante a solidificação há a obtenção do resultado identificado.

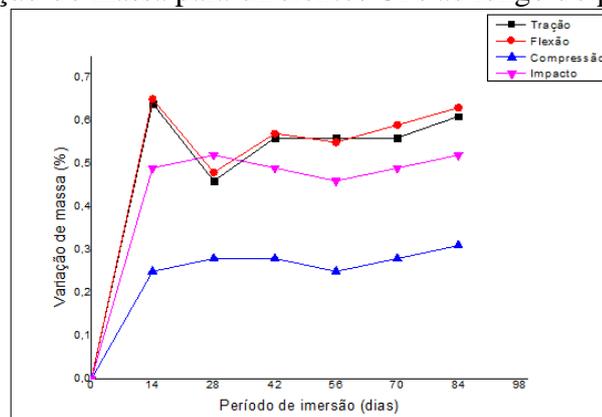
Figura 25 - Ilustração do efeito da capilaridade na superfície da amostra.



Também foi observado durante a análise visual que os CPs após imersão apresentavam leve embranquecimento, podendo indicar perda do negro de fumo utilizado durante processamento. Algo que pode ter sido favorecido pelo contato constante com a água salina e o período de imersão. De acordo com Jiang, Tsavalas e Sundberg (2017), todos os polímeros sofrem branqueamento quando em contato com água, sendo fatores determinantes as condições corretas de temperatura e tempo de exposição.

Além da verificação dimensional também foi analisado o comportamento da variação de massa dos CPs ao longo do período de imersão, estando esses dados expostos na Figura 26 sendo possível identificar que o PA12 apresentou pouca variação de massa mesmo estando em ambiente molhado.

Figura 26 - Variação de massa para diferentes CPs ao longo do período de imersão.



Os valores encontrados mostram baixa variação de massa para os CPs analisados, principalmente para aqueles com maior valor de espessura e/ou diâmetro, como é o caso da CP de impacto e o de compressão, contando com 4,36 mm de espessura e 12,9 mm de diâmetro, respectivamente. É possível observar que em um primeiro momento de imersão há aumento de massa e ao longo do tempo esse valor começa a diminuir, chegando a uma constância ou redução após aproximadamente 42 dias de imersão, indicando assim um possível estado de saturação da absorção de água.

Zheng, Meng e Liu (2022) observaram o mesmo tipo de comportamento ao analisarem a absorção de água em PA12 comparada com a PA12 reforçada com fibra de carbono, indicando que o material sem reforço apresentava um aumento de massa seguido de uma queda lenta até que fosse atingido considerável estado de saturação. Segundo Paolucci, Peters e Govaert (2019), a saturação é o ponto onde o teor de água permanece constante e costuma ser dependente da temperatura e da umidade relativa, podendo ainda a água absorvida causar uma variação na temperatura de transição vítrea, passando de um estado mais rígido para um mais flexível.

O estado de equilíbrio é observado até antes dos 70 dias de imersão, após esse período a variação de massa apresenta baixo aumento, indicando maior absorção de água por parte dos CPs de PA12. Koh et al. (2023) investigaram o efeito do envelhecimento a longo prazo nas propriedades do PA12 em amostras impressas por MJF, analisando a influência de condições ambientais de umidade e secas até 474 dias. Observaram que os CPs armazenados em condições ambientais de umidade apresentaram aumento de massa ao longo do período analisado, com ligeira queda entre 100 e 126 dias seguido de aumento da massa e pouca variação até que fossem fechados 474 dias.

#### **4.1.2 Análise da caracterização mecânica, por FTIR e DSC**

Após a realização dos ensaios mecânicos nos CPs sem imersão em água salina foram observados valores de propriedades próximos aos encontrados na literatura, como em Xu et al. (2019), que ao estudar as propriedades do PA12 por MJF encontrou 40,10 MPa, 1420 MPa, 17,45% e 2,6 KJ/m<sup>2</sup> para a resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e resistência ao impacto, respectivamente. Para o polímero estudado, a fabricante da tecnologia MJF (HP) fornece apenas dados sobre a resistência ao impacto, resistência à tração e módulo de elasticidade, estando dispostos na Tabela 5 dados de propriedades da PA12 por MJF encontrados no datasheet da HP e na literatura.

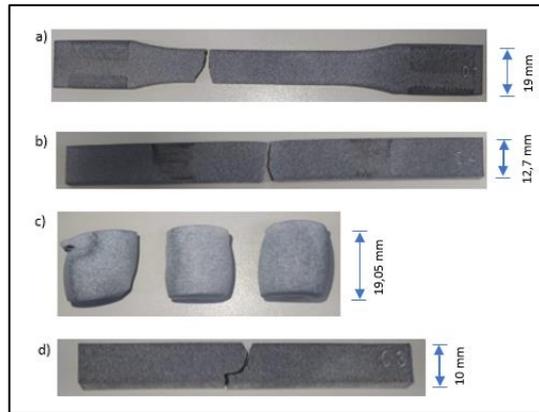
Tabela 5 - Propriedades mecânicas identificadas para o PA12 sem imersão no estudo atual e na literatura.

Propriedades	HP	Cai et al. (2021)	Xu et al. (2019)	Estudo atual
<b>Resistência à tração (MPa)</b>	50	49,6 ± 1,2	40,10 ± 1,49	42,41 ± 1,8
<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	1900	1669,2 ± 66,7	1420 ± 0,04	1623 ± 38,55
<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	9	14,8 ± 0,3	17,45 ± 3,87	8,85 ± 0,81
<b>Resistência à flexão (MPa)</b>	–	56,7 ± 4,1	–	53,02 ± 0,71
<b>Resistência à compressão (MPa)</b>	–	–	–	109,44 ± 2,27
<b>Resistência ao impacto (KJ/m<sup>2</sup>)</b>	3,8	–	2,6 ± 0,1	4,54 ± 0,27

Os dados expostos mostram que os valores encontrados estão dentro da faixa apresentada pela literatura para o polímero PA12 quando utilizado em tecnologia MJF, além de completarem uma lacuna acerca dos dados de propriedades como flexão e tração que não são muito abordados em estudos ou até mesmo pela fabricante da tecnologia utilizada. Entretanto o alongamento na ruptura da literatura apresentada na Tabela 5 é superior à identificada neste estudo, isso pode ser atribuído ao grau de cristalinidade das amostras analisadas.

Segundo Teo et al. (2021), várias taxas de resfriamento mostram que amostras em PA12 através de tecnologia MJF apresentam comportamento de cristalização diferente, afetando cristalinidade, fase cristalina e encolhimento do cristal. Podendo ter ocorrido processo de cristalização diferentes para os estudos analisados e o aqui apresentado, tendo o grau de cristalinidade calculado no presente estudo valor de 34,36 ± 2,71 %, sendo consideravelmente maior do que os valores encontrados na literatura sobre PA12 em peças por MJF, como traz Cai et al. (2021) com uma taxa de 26,5% e Xu et al. (2019) com 30% de cristalinidade. Na Figura 27 são mostrados os CPs após os ensaios realizados.

Figura 27 - CPs de PA12 após ensaios mecânicos: a) tração, b) flexão, c) compressão e d) impacto Izod.



Na Figura 28 são expostas as bandas identificadas por FTIR para as amostras sem imersão em água salina (cenário de referência), sendo possível observar as bandas inerentes ao PA12, enquanto na Tabela 6 são mostradas as atribuições de todas as bandas identificadas para o PA12 sem imersão. Estando os dados em conformidade com o disposto na literatura, como em Cai et al. (2020) e em Connor e Dowling (2020), literatura base para as atribuições das bandas identificadas. O FTIR foi repetido após os diferentes períodos de imersão para monitoramento de possível degradação do PA12 por hidrólise.

Figura 28 - Bandas identificadas por FTIR para PA12 sem imersão.

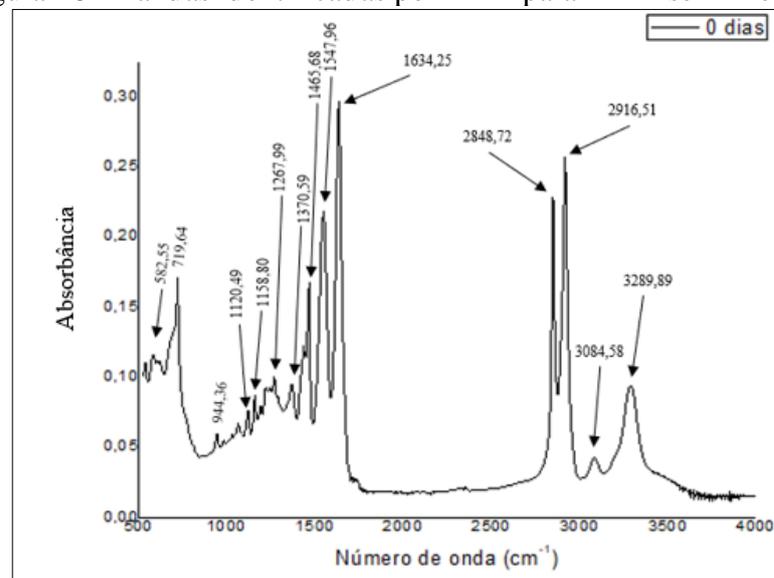


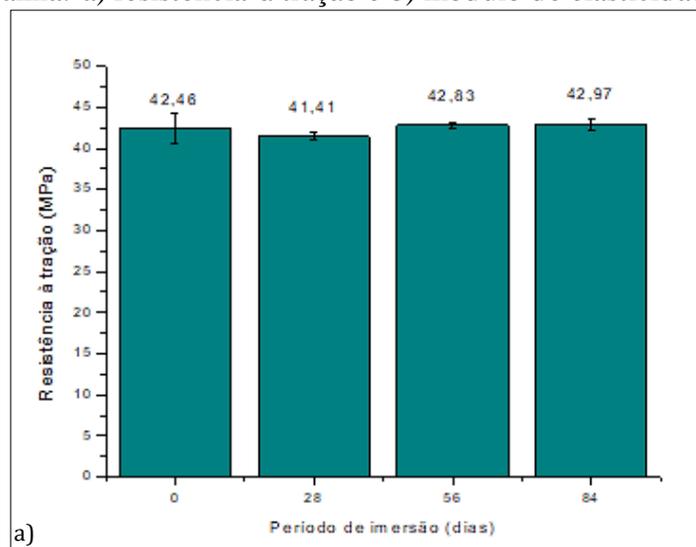
Tabela 6 - Atribuições de bandas por FTIR para o PA12 sem imersão.

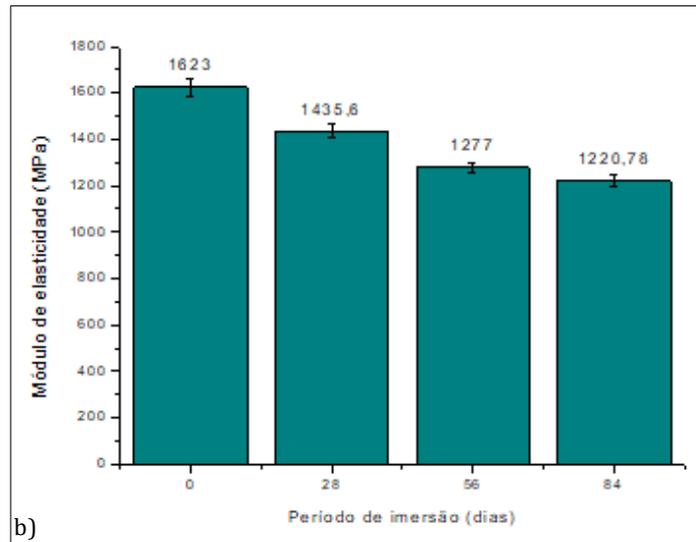
Frequência vibracional (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições de pico
3289,89	Alongamento N–H
3084,58	Ressonância Fermi do alongamento $\nu$ (N–H)
2916,51	Alongamento assimétrico CH <sub>2</sub>
2848,72	Alongamento simétrico CH <sub>2</sub>
1634,25	Amida I, alongamento C=O

1547,96	Amida II, alongamento C–N, dobra N–H
1465,68	Banda de referência CH <sub>2</sub>
1370,59	Curvatura CH e torção CH <sub>2</sub>
1267,99	Amida III, alongamento C–N + flexão no plano C=O
1158,80	Movimento envolvendo CONH (am, $\gamma$ )
1120,49	Alongamento C–C
944,36	Vibração de CONH no plano
719,64	Balanço em CH <sub>2</sub>
582,55	Amida IV (curvatura N–H fora do plano)

Ao decorrer dos períodos de imersão novos ensaios foram realizados nos CPs que estavam sendo retirados da água salina, assim foi possível identificar os valores de suas propriedades e verificar seu comportamento ao longo do tempo. A partir dos dados encontrados é identificada alteração das propriedades do PA12, sendo possível observar na Figura 29 o comportamento da resistência à tração e do módulo de elasticidade ao longo do tempo de imersão em água salina em baixa temperatura.

Figura 29 - Variação das propriedades de tração ao longo do tempo de imersão em água salina: a) resistência à tração e b) módulo de elasticidade.

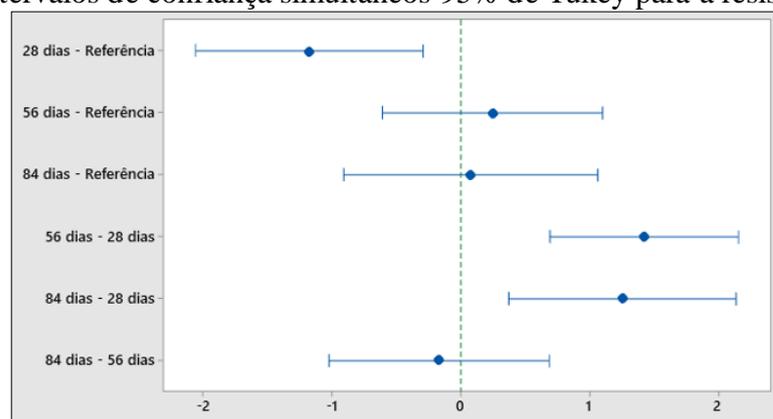




Com os dados expostos sobre as propriedades de tração é possível identificar variação da resistência à tração e do módulo de elasticidade, para o primeiro é observada mínima redução quando após 28 dias seguido de aumento em 56 dias que fica na mesma faixa de desvio após 84 dias de imersão, indicando que ao longo do tempo essa propriedade pode ser considerada como não sofrendo influência das condições de análise.

Por meio da análise estatística por ANOVA é possível identificar que a resistência à tração após 28 dias de imersão possui diferença estatisticamente significativa em relação ao valor apresentado para os outros períodos, tendo os valores dos outros períodos semelhança entre si. Lin, Arbaiy e Hamid (2016) apontam a ANOVA como um modelo de análise de variância que foi originalmente utilizado para análise de dados agrícolas e por sua força e versatilidade acabou sendo aplicada em quase todas as áreas da pesquisa. Na Figura 30 é mostrado gráfico de intervalo de confiança simultâneos com 95% de confiança por análise de Tukey da resistência à tração.

Figura 30 - Intervalos de confiança simultâneos 95% de Tukey para a resistência à tração.



Por meio dessa são analisadas as diferenças das médias em que se um intervalo não contiver o zero, as médias deste possuem diferença significativa entre si, assim a única média diferente entre todas as outras é a pertencente ao período de 28 dias de imersão. Em concordância com a variação identificada, em estudo analisando a influência da absorção de água sobre o comportamento de desgaste de dois tipos de poliamida, Rajesh et al. (2002) observaram que para o PA12 a absorção de água gerou aumento na resistência à tração e no alongamento na ruptura.

Isso foi observado aqui como já apontado, mesmo que de forma leve para a resistência à tração, além disso o alongamento na ruptura também apresentou aumento, saindo de 8,85% para 13,24% após os 84 dias de imersão, como mostrado na Figura 31. E ao observar a Figura 32 é notado que a partir dos 56 dias de imersão o alongamento na ruptura apresenta diferença significativa quando comparado com o alongamento identificado nos CPs sem imersão.

Figura 31 - Variação do alongamento na ruptura ao longo do tempo de imersão em água salina.

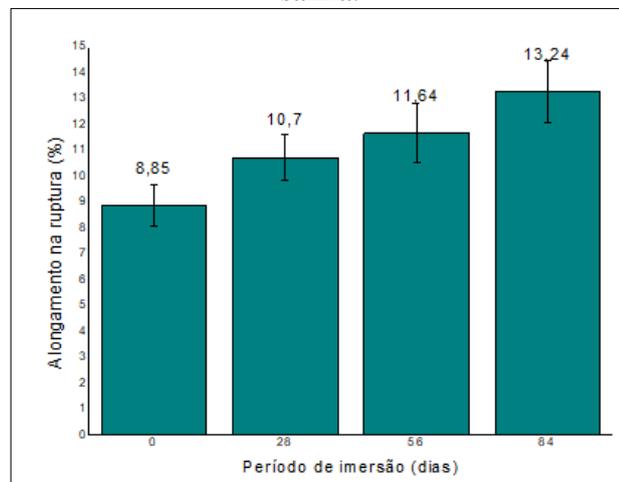
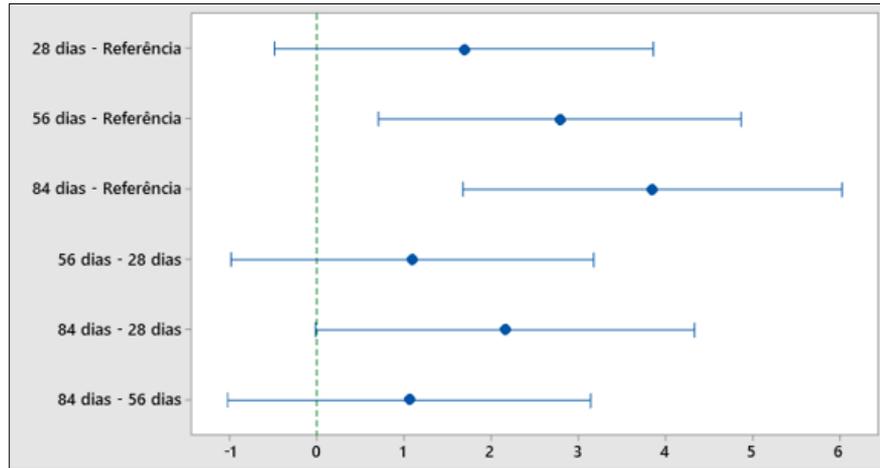


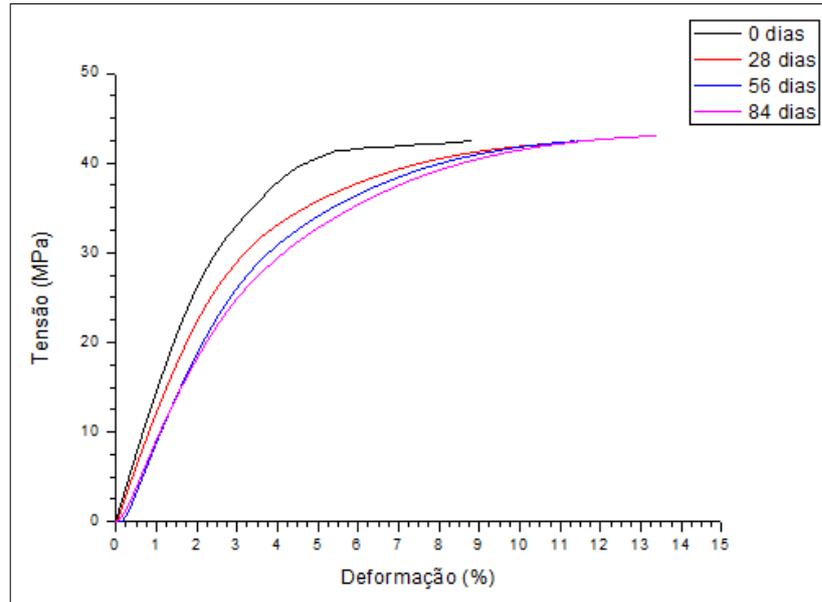
Figura 32 - Intervalos de confiança simultâneos 95% de Tukey para o alongamento na ruptura.



Para o módulo de elasticidade é possível identificar redução ao longo do período de imersão, saindo de 1623 MPa quando sem imersão para 1220,78 MPa após 84 dias, indicando assim influência da água salina em baixa temperatura sobre essa propriedade. Na Figura 33 é mostrado o comportamento mecânico sob força de tração para os diferentes períodos de imersão, sendo possível verificar o comportamento do módulo de elasticidade.

Segundo Goondridge, Hague e Tuck (2010), as moléculas de água ao se ligarem fracamente ao C=O e N-H reduzem as atrações polares entre as cadeias e causam sua maior mobilidade. Assim, é gerada menor resistência e maior flexibilidade, mesmo que neste estudo não tenha sido observada redução da resistência à tração após 84 dias de imersão. A partir do gráfico abaixo é observada variação no comportamento das curvas ao longo dos períodos analisados, sendo visível a redução do módulo de elasticidade ao se verificar as inclinações das curvas. O módulo de elasticidade é considerado como a rigidez ou resistência do material à deformação elástica, então quanto menor essa propriedade, menos rígido é o material e maior a sua deformação elástica.

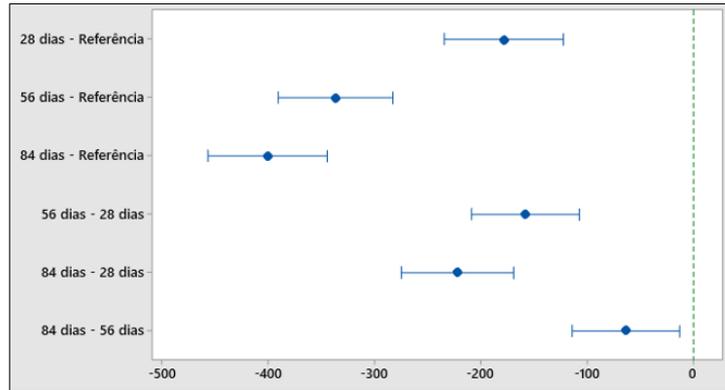
Figura 33 - Curva tensão versus deformação ao longo do período de imersão.



Em concordância com a redução verificada, a análise estatística agora para o módulo de elasticidade confirma que a redução existe ao longo do período de imersão analisado e a diferença estatística existente entre os valores dessa propriedade para todos os períodos, sendo mostrado na Figura 34. Todas as médias apresentam diferença significativa, já que nenhum intervalo contém o zero.

Segundo Paolucci, Peters e Govaert (2019), a água nas poliamidas atua como um plastificante nas regiões amorfas gerando aumento na mobilidade das cadeias, reduzindo assim o módulo de elasticidade, ou seja, tornando menos rígido o polímero. Isso pode ser visto com o aumento do alongamento na ruptura, já que quanto menos rígido o material, maior o alongamento que ele suporta até fraturar. Ao investigar as propriedades mecânicas da poliamida 6 após envelhecimento hidrotérmico, Sang et al. (2018), também observaram redução no módulo de elasticidade do material e aumento do alongamento na ruptura, chegando a um aumento de cerca de 20% a 60% com o tempo prolongado de exposição à água.

Figura 34 - Intervalos de confiança simultâneos 95% de Tukey para o módulo de elasticidade.



Outra propriedade com redução nítida após os períodos de imersão é a resistência à flexão, chegando a possuir redução de aproximadamente 20,88% quando comparada com o indicado para o material no cenário de referência, ou seja, sem imersão em água salina. As variações para esta propriedade podem ser observadas na Figura 35. A confirmação da redução da resistência à flexão e a diferença significativa entre os períodos de imersão analisados está exposta na Figura 36.

Figura 35 - Variação da resistência à flexão ao longo do tempo de imersão em água salina.

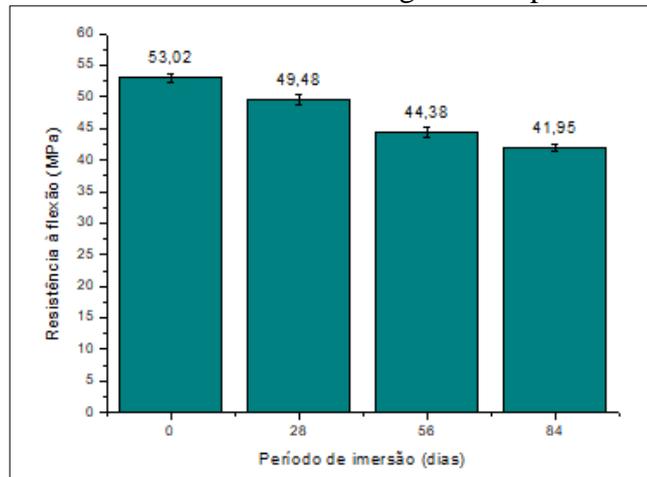
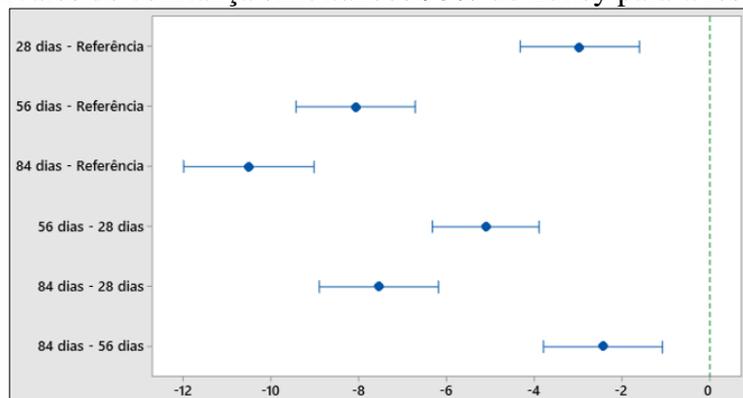


Figura 36 - Intervalos de confiança simultâneos 95% de Tukey para a resistência à flexão.

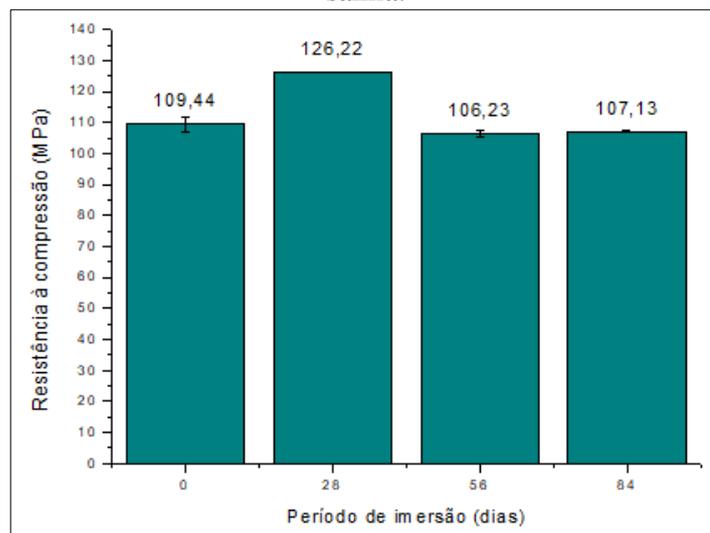


Comportamento similar é observado por Zhu et al. (2020) ao investigar as propriedades mecânicas da PA6 e PA6 com reforço de madeira sob condições de imersão em água destilada, a partir das análises realizadas foi identificada redução da resistência à flexão do PA6 puro com o processo de imersão, chegando a uma redução de 69,68% quando comparada com a propriedades sem imersão. Mostrando assim a influência da imersão em água sobre a propriedade de flexão causada pelo processo de hidrólise, gerando maior flexibilidade da cadeia e redução de propriedades. Em outro estudo, agora analisando 6 diferentes termoplásticos sendo um deles o PA12 após imersão em água destilada, Hamanaka et al. (2014) observaram redução de aproximadamente 35,90% na resistência à flexão do PA12 após o período de imersão analisado.

Ao analisar o comportamento do material sob compressão é possível observar um comportamento contrário ao identificado quando sob tração, neste último o material apresentou redução da resistência à tração após 28 dias e aumento atingindo valor bem próximo ao inicial quando após imersão por 56 e 84 dias. Durante esforço de compressão as falhas são reduzidas, enquanto durante exposição a esforços de tração ocorre o contrário, sendo propagadas com maior facilidade as trincas.

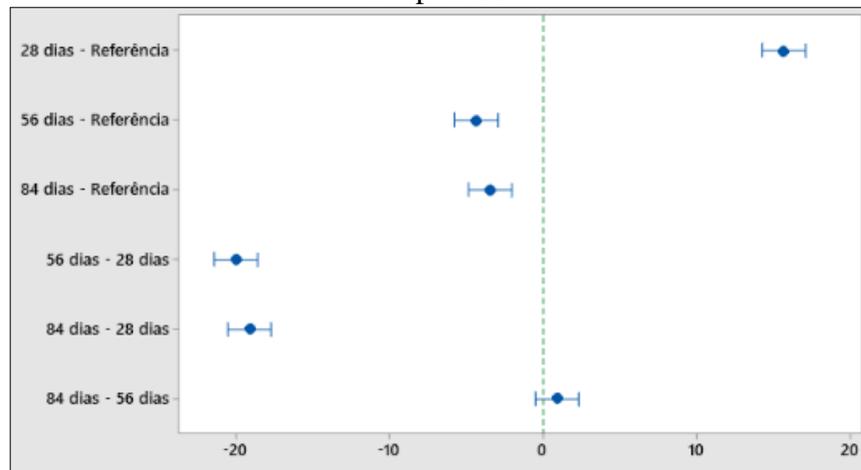
Por compressão o material apresenta aumento de 109,44 para 126,22 MPa após 28 dias e redução para 106,23 MPa após 56 dias de imersão, fechando em um valor de 107,13 MPa após o cenário de 84 dias imersão, podendo esse comportamento ser observado na Figura 37.

Figura 37 - Variação da resistência à compressão ao longo do tempo de imersão em água salina.



O teste de Tukey confirma o aumento que ocorre para o cenário de 28 dias, com redução para 56 dias e mesma faixa de intervalo após 84 dias de imersão em água salina em baixa temperatura, como mostrado na Figura 38. Nesta, é possível verificar que o valor de resistência à compressão para o cenário de 28 dias apresenta aumento com diferença estatística significativa em relação ao valor encontrado para os outros cenários analisados, tendo os cenários de 56 e 84 dias de imersão não apresentando diferença estatística significativa entre si.

Figura 38 - Intervalos de confiança simultâneos 95% de Tukey para a resistência à compressão.



Após 84 dias de imersão em água salina é observada redução de aproximadamente 2,11% quando comparado com o resultado das amostras sem imersão, esse comportamento de redução também foi observado por Zheng et al. (2022) ao analisarem as propriedades compressivas de amostras em PA12 impressas por SLS e expostas em condições de água saturada. A partir disso foi observado que a água da imersão influencia de forma negativa a resistência à compressão do PA12, isso em virtude de após a imersão, moléculas de água fiquem armazenadas nos poros das amostras e façam com que o grupo carbonila na cadeia molecular acabe se dissociando do hidrogênio presente no grupo amida, reduzindo a força de interação entre as moléculas do material.

Relativo a resistência ao impacto, os dados indicam que não houve variação significativa nos CPs quando submersos em água salina no período estudado, visto que até 56 dias de imersão o material apresentou baixa variação desta propriedade, sendo observados valores dentro da mesma faixa de desvio padrão. Indicando ser possível considerar que até 56 dias de imersão o material impresso apresentou o mesmo grau de resistência a uma carga de impacto que o apresentado antes de imerso em água salina, porém após 84 dias de imersão apresentou redução de aproximadamente 38,11% quando comparada com o cenário de referência.

De acordo com Xu et al. (2019), a redução de resistência ao impacto em peças MJF pode ser em decorrência de aumento de cristalinidade, o que pode levar à fragilização das peças com redução desta propriedade mecânica. Na Figura 39 é mostrado o comportamento da resistência ao impacto ao longo do tempo, enquanto na Figura 40 é exposto que a média do cenário de 84 dias possui diferença significativa em relação ao valor de resistência ao impacto dos outros períodos analisados.

Figura 39 - Variação da resistência ao impacto ao longo do tempo de imersão em água salina.

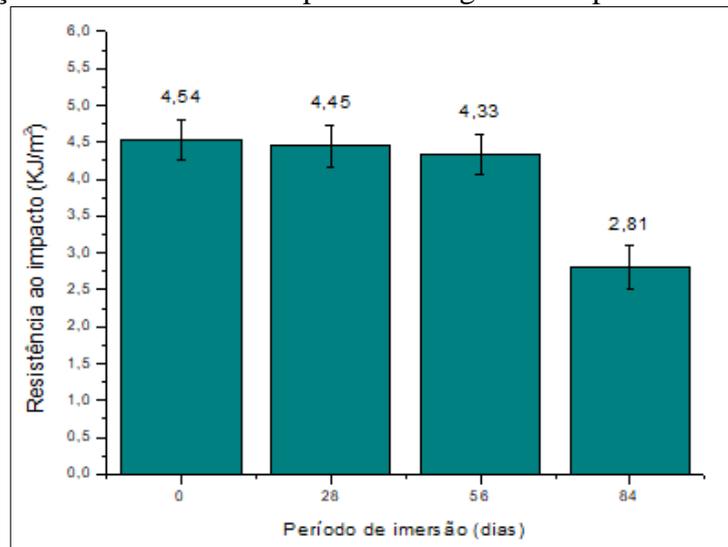
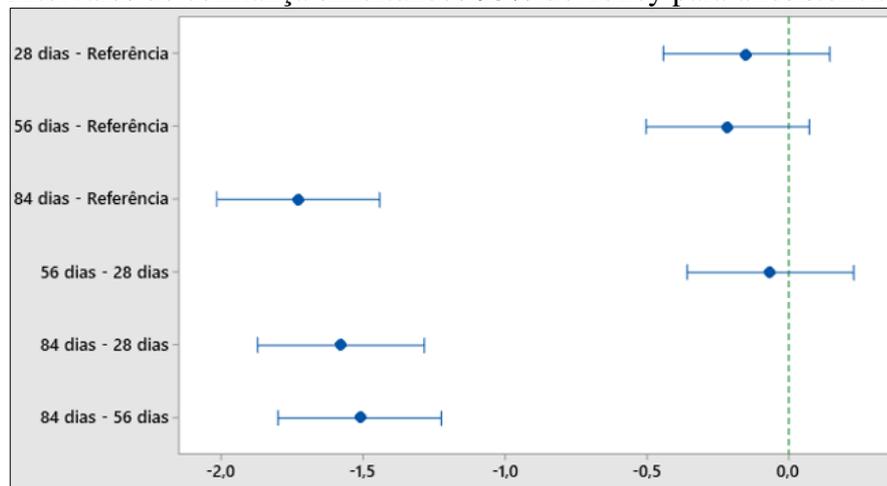


Figura 40 - Intervalos de confiança simultâneos 95% de Tukey para a resistência ao impacto.



Sang et al (2018) observaram comportamento contrário ao analisarem os efeitos do envelhecimento hidrotérmico sobre propriedades do PA6 e do PA6 reforçado com fibra de carbono. Com base nos ensaios realizados foi identificado para as amostras de PA6 um aumento no valor da resistência ao impacto após o tempo de envelhecimento em altas temperaturas, podendo isso estar relacionado ao efeito plastificante gerado pela água na poliamida. Entretanto,

no presente estudo é perceptível a redução desta propriedade ao final do período de imersão em baixa temperatura, podendo ser a temperatura de imersão (5 °C) o fator de influência para esse comportamento de indicativo de possível fragilização do PA12.

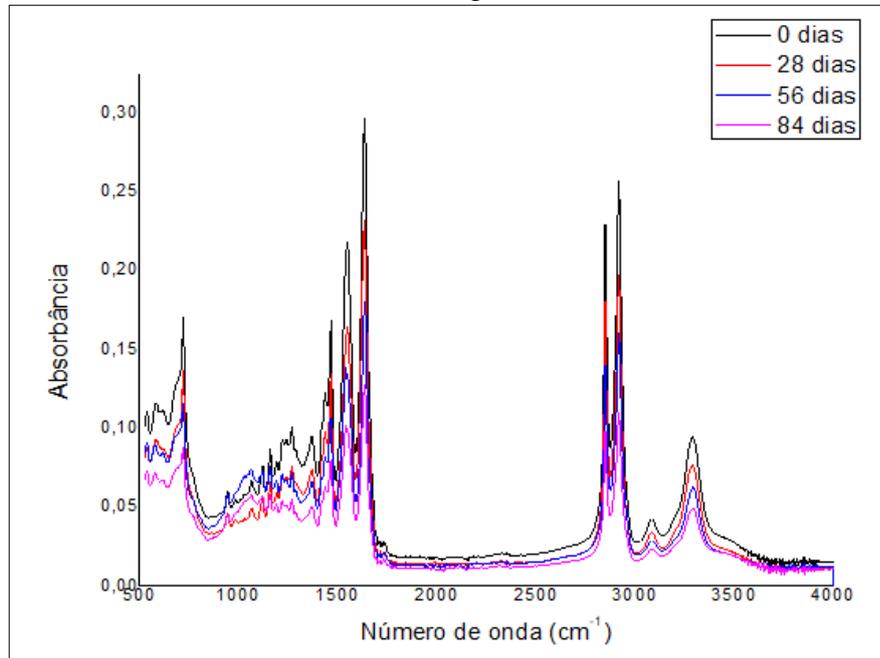
De acordo com Koh et al. (2023), estudos vem comprovando que amostras fabricadas aditivamente possuem diferenças daquelas produzidas de maneira convencional, tendo como exemplo a injeção, isso faz com que o envelhecimento físico possua um efeito diferente sobre amostras impressas. Contribuindo com isso existe o fato de durante o processo de impressão serem depositados agentes químicos em cada camada, algo que pode interferir na reposta dessas amostras ao processo de envelhecimento físico.

Ao longo do tempo de exposição há uma influência paralela entre o processo de hidrólise e a fragilização do PA12, ficando mais claro isso com a resposta da imersão após 84 dias, isso mesmo que em boa parte do período de imersão analisado tenha ocorrido um domínio do processo de quebra das cadeias amidas e que somente a partir de 56 dias de imersão tenha sido perceptível a influência do processo de fragilidade, que ganha um pouco mais de força

Em estudo de Seltzer, La Escalera e Segurado (2011) sobre o efeito do condicionamento com água no comportamento de fratura do PA12 em amostras impressas por SLS, foi observada deterioração tanto da ductilidade quanto da tenacidade. Esse fenômeno ocorreu por causa da neutralização do efeito plastificante da água (geralmente aumenta ductilidade e tenacidade) causado pela hidrólise e pelo aumento da cristalinidade. Sendo também observado no presente estudo o aumento do grau de cristalinidade durante o período de imersão em água salina. Li, Yu e Cui (2023) apontam que a degradação física de polímeros em microplásticos por exposição a vários ambientes podem apresentar toxicidade a organismos aquáticos e animais, podendo gerar também a inibição do crescimento de plantas, sendo considerados também eficazes transportadores de diversos poluentes.

A partir da análise por FTIR, para a imersão após 28, 56 e 84 dias foi observado que as bandas permanecem quase na mesma posição quando comparado com as bandas identificadas nas amostras que não foram submetidas à imersão em água salina em baixa temperatura. Porém, foi observada redução de intensidade de absorção para maior parte das bandas identificadas anteriormente, sendo destaque os picos das regiões referentes ao alongamento assimétrico e simétrico de CH<sub>2</sub>, região da amida I e a da amida II. As bandas para os diferentes períodos de imersão estão expostas na Figura 41.

Figura 41 - Bandas identificadas por FTIR em amostra de PA12 para 0, 28, 56 e 84 dias de imersão em água salina.



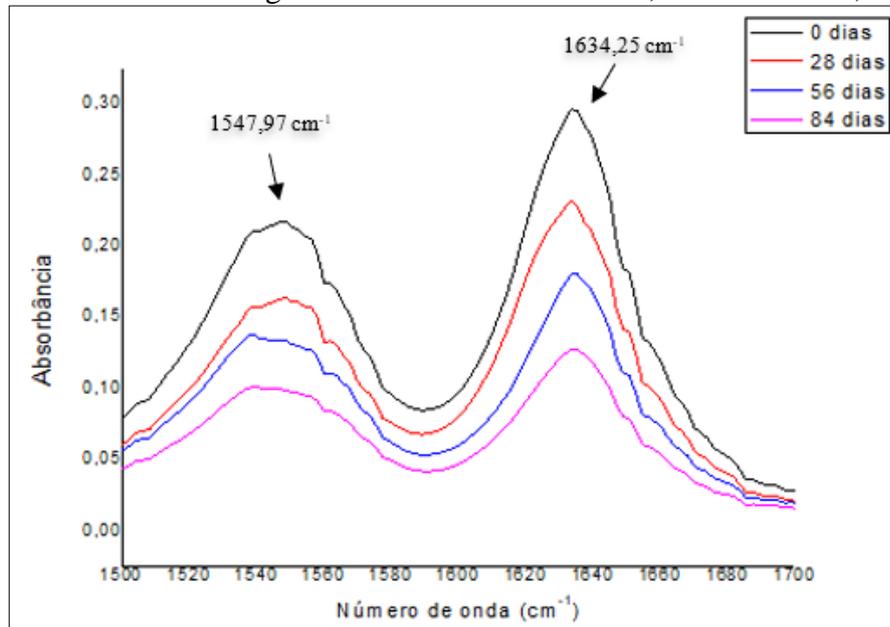
A redução de intensidade de absorção das bandas  $1634,25\text{ cm}^{-1}$  e  $1547,97\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos a vibração da amida, gerando quebra de algumas dessas ligações e formação de aminas primárias, conforme Touris et al. (2020). Alinhado a isso, Martynková et al. (2021), apontam que os alongamentos N-H ( $3289,89\text{ cm}^{-1}$ ), a ressonância Fermi do alongamento  $\nu(\text{N-H})$  ( $3084,58\text{ cm}^{-1}$ ) e os modos amida são sensíveis ao envelhecimento e por isso podem ser bons indicadores de alterações químicas ocorridas. As duas bandas a serem usadas como referência, amida I e amida II, podem ser observadas na Figura 42 e é notória a redução de suas intensidades ao decorrer dos períodos de imersão, além deles, as bandas referentes ao alongamento N-H e o de sua ressonância Fermi também apresentam diminuição.

Bahrami, Abenojar e Martínez (2021) trazem que a diminuição de intensidade de absorção na banda referente ao grupo amida (contendo ligações C=O) implica em uma redução do peso molecular gerada por processo de hidrólise destrutiva, visto que a água absorvida reage com o grupo amida formando ligações de hidrogênio. Essa alteração costuma causar no material uma maior movimentação das cadeias, geralmente é mais nítido para altas temperaturas, mas também é observado quando o material fica exposto a temperaturas baixas.

A PA12 entre todas as poliamidas é a que absorve menos água e isso pode ser ainda

melhorado ao se alcançar um maior nível de cristalinidade, já que a água é facilmente absorvida nas regiões amorfas (Paolucci; Peters; Govaert, 2019). Nessas regiões as ligações de hidrogênio se encontram livres para reagir com a umidade existente, podendo essas reações gerar diminuição de propriedades mecânicas das amostras estudadas. Isso explicaria a redução observada em propriedades como o módulo de elasticidade, resistência à flexão, resistência à compressão e resistência ao impacto, entre o cenário de referência e o cenário de 84 dias de imersão, como mostrado anteriormente. Mesmo que para a resistência à compressão e ao impacto possam ser questionáveis a redução em virtude de o valor estar dentro da faixa de desvio apresentados nas análises ao longo dos períodos considerados.

Figura 42 - Recorte da região referente às bandas 1547,97  $\text{cm}^{-1}$  e 1634,25  $\text{cm}^{-1}$ .



Vale ressaltar que pode haver influência dos compostos existentes na composição da água salina, como o íon Ca, por exemplo, que pode reagir com a cadeia polimérica e comprometê-la. Silva et al. (2007) ao estudarem a exposição de PA12 a água de processo industrial contendo cal hidratada, material que contém Ca em sua composição, observaram que após 100h de exposição a poliamida sofria degradação causada pela presença de íons  $\text{Ca}^{++}$  presentes na água. Os autores destacam que por esse material ser facilmente afetado por fatores que interferem nas ligações de hidrogênio, muitas de suas propriedades são influenciadas em caso de reações onde ao invés do grupo carbonila ficar ligado ao hidrogênio, acaba se ligando ao cálcio que está ali competindo com o hidrogênio.

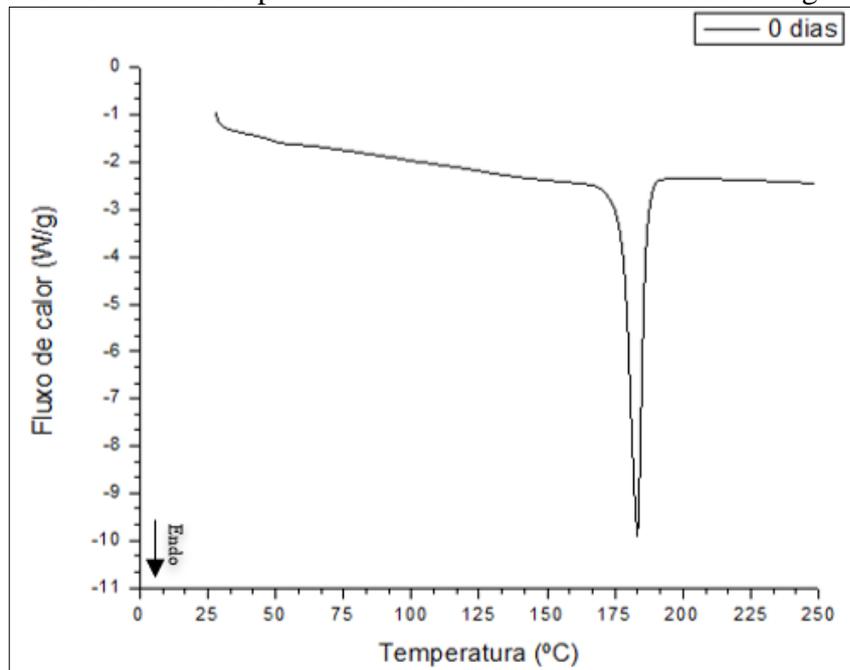
Outro ponto de destaque é o surgimento das bandas em 1218,88 e 1062,64  $\text{cm}^{-1}$  após

imersão por 56 dias. Com base em Hernández e D’Almeida (2017) e Bahrami, Abenojar e Martínez (2021), a banda  $1218,88\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação assimétrica fora do plano de  $\text{CH}_2$  ou ao alongamento simétrico de  $\text{C-O-C}$ . Chen et al. (2018) aponta que a banda  $1062,64$  com baixa intensidade em PA12 impresso é atribuído ao movimento envolvendo o CONH, indicando que alguns grupos amidas podem ter sofrido degradação e cisão da cadeia.

Também foi realizada análise térmica das amostras com a finalidade de verificar se ocorreram impactos sobre as temperaturas de fusão e cristalização do PA12 ou sobre seu grau de cristalinidade. A partir do ensaio de DSC foram identificadas as temperaturas de fusão e de cristalização do material após os diferentes períodos de imersão, sendo calculado com base na área do pico de fusão a sua entalpia de fusão, esta utilizada para cálculo do grau de cristalinidade do PA12, sendo calculado com a utilização da Equação 2.

Na Figura 43 é mostrada a curva DSC para o PA12 sem imersão em água salina (cenário de referência), sendo apresentada a curva de aquecimento com pico de fusão do material. A partir do DSC para o material sem imersão foi identificada temperatura de fusão em  $183,30 \pm 0,87\text{ }^\circ\text{C}$  com entalpia de fusão de  $71,91 \pm 5,67\text{ J/g}$  com grau de cristalinidade de  $34,36 \pm 2,71\%$ , além de temperatura de cristalização de  $145,08 \pm 0,61\text{ }^\circ\text{C}$ .

Figura 43 - Gráfico DSC para a amostra de PA12 sem imersão em água salina.



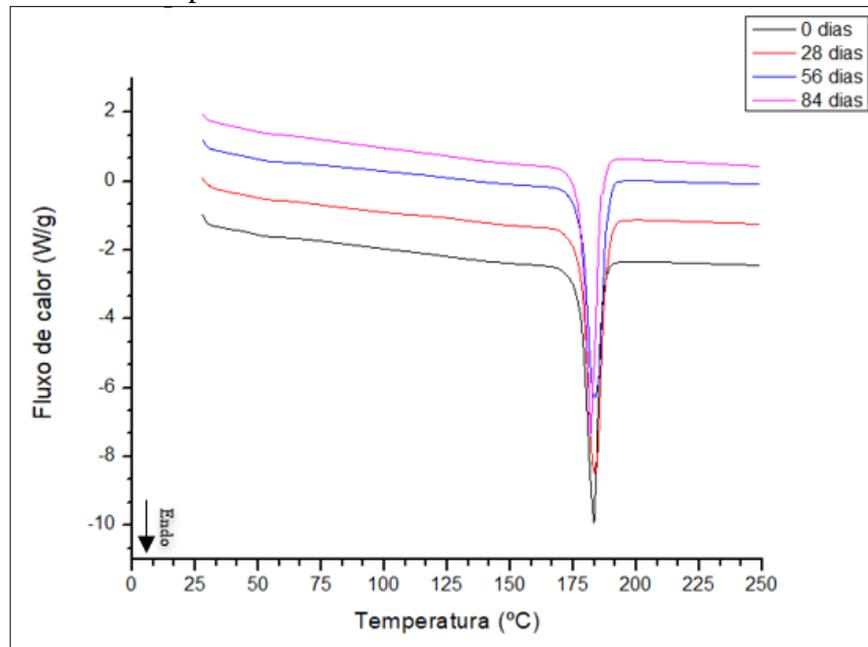
O ponto de fusão do PA12 em amostra impressa apresenta valor menor que o apontado pela fabricante da tecnologia para o ponto de fusão do pó de PA12, valor de  $187\text{ }^\circ\text{C}$ , como

exposto na Tabela 3. Segundo Riedelbauch, Rietzel e Witt (2019) esse comportamento ocorre em virtude do maior peso molecular gerado pela pós-condensação dos polímeros fundidos, algo que ocorre em virtude da redução de mobilidade das cadeias poliméricas mais longas durante o processo de recristalização. As propriedades térmicas identificadas incluindo os cenários de imersão podem ser observadas na Tabela 7, enquanto na Figura 44 é exposto gráfico de DSC para estes períodos.

Tabela 7 - Variação de propriedades térmicas do PA12 ao longo do período de imersão em água salina.

Período de imersão	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)	$T_c$ (°C)
0 days	$183,30 \pm 0,87$	$34,36 \pm 2,71$	$145,08 \pm 0,61$
28 days	$183,64 \pm 0,71$	$36,02 \pm 1,99$	$144,74 \pm 0,32$
56 days	$183,77 \pm 0,23$	$36,67 \pm 0,98$	$144,84 \pm 0,13$
84 days	$182,12 \pm 0,65$	$37,20 \pm 1,39$	$144,82 \pm 0,38$

Figura 44 - Gráfico DSC para as amostras de PA12 considerando os 4 cenários de imersão.



Com base nos dados obtidos do ensaio térmico é possível identificar que não houve alteração considerável na temperatura de fusão e de cristalização do PA12, mostrando que não houve influência significativa da imersão em água salina sobre essas propriedades, além de não serem identificadas alterações de forma dos picos de fusão. Doohar et al. (2021) ao investigarem o envelhecimento de peças de PA12 reforçadas com fibra de vidro fabricadas por SLS expostas a diferentes temperaturas e umidades elevadas, não observaram tendências significativas do

envelhecimento sobre o pico da temperatura de fusão. Seria esperado redução nesse pico em caso de grande redução no peso molecular gerada pela cisão das cadeias.

Analisando os dados obtidos também é perceptível um leve aumento do grau de cristalinidade ao longo do período de imersão em água salina, mesmo que este não seja significativo. Zheng, Meng e Liu (2022) afirmam que esse aumento é causado pelo fenômeno de cristalização química, já que ao ocorrer a quebra de cadeias a região amorfa alcança nível de fluidez suficiente para formar novos microcristais.

Porém, esse leve aumento na cristalinidade não gerou diminuição da ductilidade e sim redução da rigidez do material, comportamento notado com a redução do módulo de elasticidade ao longo do período de imersão. Algo bastante interessante, visto que ocorreu degradação de algumas ligações amidas durante o processo de imersão, gerando assim redução da rigidez do material, comprovado pela diminuição do módulo de elasticidade das amostras imersas.

Koh et al. (2023) apontam que quanto maior o grau cristalino do polímero, pode ocorrer diminuição em sua permeabilidade, o tornando menos sensível ao efeito da umidade. Essa pode ser a justificativa para o comportamento de propriedades como resistência à tração e resistência à compressão, ambas apresentando permanência de faixa ou baixa redução quando comparada com o valor de suas propriedades das amostras sem imersão.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A manufatura aditiva possui várias aplicações no setor offshore, incluindo prototipagem rápida, produção de peças de reposição personalizadas, fabricação de componentes complexos, ferramentas especializadas e simplificação da logística. Essa tecnologia traz flexibilidade, eficiência e redução de custos para as operações contribuindo para o avanço e aprimoramento do setor, podendo ter seu leque de aplicações expandido com a possibilidade de aplicação de componentes poliméricos fabricados por MA.

Assim, a análise das propriedades mecânicas do PA12 impresso por MJF em água salina e baixa temperatura é de suma importância para sua aplicação em equipamentos subaquáticos utilizados no setor de óleo e gás. Essa análise permite avaliar o desempenho do material, garantir a segurança e confiabilidade dos equipamentos, fornecendo percepção sobre sua vida útil. E ao compreender como a PA12 se comporta nessas condições desafiadoras, é possível tomar decisões informadas sobre o projeto, manutenção e substituição de componentes, garantindo a eficiência e resistência dos equipamentos subaquáticos.

Com base nisso esse estudo teve como objetivo estudar o desempenho mecânico da PA12 impressa através da tecnologia MFJ, sendo realizada imersão de CPs em água salina a baixa temperatura seguida de ensaios mecânicos com análise de possível degradação com comprometimento de grupos químicos e análise de suas propriedades térmicas. Por meio das análises realizadas foram observados indícios de degradação da PA12 ao longo do período de imersão em água salina ocorrendo influência sobre as propriedades mecânicas avaliadas.

Foi observado após 84 dias, quando comparado com o resultado antes da imersão, um aumento de 49,6% no alongamento na ruptura e redução de 24,8% no módulo de elasticidade, indicando aumento na mobilidade das cadeias poliméricas e ação da água como plastificante, efeito da degradação por hidrólise, o que foi confirmado pela análise por FTIR. Esta indicou quebra de cadeias poliméricas do grupo amida, tendo ocorrido também redução em propriedades como resistência à flexão e resistência à compressão, sendo 20,88% e 2,11%, respectivamente.

Entre 56 e 84 dias foi identificada redução na resistência ao impacto, fechando em 30,11% em relação ao valor dessa propriedade sem imersão. Essa redução vai de forma contrária ao aumento observado no alongamento na ruptura, podendo ser indicativo de influência na ocorrência de fragilização do material em baixa temperatura, além de ter sido

observado leve aumento no grau de cristalinidade, o que poderia justificar essa redução na resistência ao impacto.

Este trabalho abre caminho para pesquisas adicionais sobre a otimização de polímeros ou o desenvolvimento de estratégias de proteção contra os efeitos adversos da exposição a água salina e baixa temperatura. A compreensão aprofundada dessas mudanças nas propriedades mecânicas é essencial para o avanço na ciência e tecnologia dos materiais poliméricos por tecnologias de MA, além de o presente trabalho indicar a necessidade de mais estudos investigando o processo de cristalização durante impressão MJF e a influência do posicionamento das peças dentro da cuba de impressão e não somente da sua orientação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3DEXPERIENCE MARKETPLACE. **3D PRINTING - ADDITIVE**. 2022. Disponível em: <https://make.3dexperience.3ds.com/processes/material-extrusion>. Acesso em: 29 dez. 2022.

ABBOTT, Clinton Spencer; SPERRY, McKay; CRANE, Nathan B.. Relationships between porosity and mechanical properties of polyamide 12 parts produced using the laser sintering and multi-jet fusion powder bed fusion processes. **Journal Of Manufacturing Processes**, [S.L.], v. 70, p. 55-66, out. 2021.

ACHARYA, Sunil; ZHANG, Yi; YANG, James, “Design and Process Optimization for Additive Manufacturing in Oil and Gas Industry”, in **Offshore Technology Conference**, 04 may. 2020.

ALMEIDA, Alberto Mendonça de. **Principais barreiras para a implementação para a manufatura aditiva no Brasil**. 2019. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia de Produção, Universidade Nove de Julho - Uninove, São Paulo, 2019.

ALOMARAH, Amer *et al.* Compressive properties of a novel additively manufactured 3D auxetic structure. **Smart Materials And Structures**, [S.L.], v. 28, n. 8, p. 085019, 1 jul. 2019.

ALTMANN, Joshua; NEZAMIAN, Abe. Optimized Structural Integrity Management System and Inspection Program for a Converted FPSO. **All Days**, [S.L.], p. 1-13, 29 out. 2013.

ALVES, Salete Martins; OLIVEIRA, João Fernando Gomes de. Adequação ambiental dos processos usinagem utilizando Produção mais limpa como estratégia de gestão ambiental. **Production**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 129-138, abr. 2007.

ARAUJO, Renato da Cunha. **Anisotropia de propriedades mecânicas de poliamida 12 processada por manufatura aditiva em tecnologia mjf**. 2022. 160 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica, Centro Universitário Fei, São Bernardo do Campo, 2022.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D1141 - Standard Practice for Preparation of Substitute Ocean Water**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D638 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D695 - Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D790 - Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E1597 - Standard Test Method for Saltwater Pressure Immersion and Temperature Testing of Photovoltaic Modules for Marine Environments**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.

BAHRAMI, M.; ABENOJAR, J.; MARTÍNEZ, M. A. Comparative characterization of hot-pressed polyamide 11 and 12: Mechanical, thermal and durability properties. **Polymers**, v. 13, n. 20, p. 3553, 2021.

BELTRÁN-SANAHUJA, Ana *et al.* Monitoring polymer degradation under different conditions in the marine environment. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 259, p. 113836, abr. 2020.

BREDDERMANN, K., *et al.* “Printed Pressure Housings for Underwater Applications.” **Ocean Engineering**, vol. 113, pp. 57–63, 2016.

CAI, Chao *et al.* Comparative study on 3D printing of polyamide 12 by selective laser sintering and multi jet fusion. **Journal Of Materials Processing Technology**, [S.L.], v. 288, p. 1-11, fev. 2021.

CARVALHO, Antonio Alves *et al.* Inspeção submarina: perspectivas e avanços. **Tecnologia**, Fortaleza, v. 30, n. 2, p. 198-209, dez. 2009.

CARVALHO, Gláucia Oliveira de. SUSTENTABILIDADE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL: uma visão contemporânea. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v. 8, n. 1, p. 779-792, mar. 2019.

CASARIN, Samuel José. **Manufatura mecânica: usinagem**. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2018. 216 p.

CHEN, Andrew Yen-Jong *et al.* Multi Jet Fusion printed lattice materials: characterization and prediction of mechanical performance. **Materials Advances**, [S.L.], v. 4, n. 4, p. 1030-1040, 2023.

CHEN, Kaijuan *et al.* Effects of build positions on the thermal history, crystallization, and mechanical properties of polyamide 12 parts printed by Multi Jet Fusion. **Virtual And Physical Prototyping**, [S.L.], v. 17, n. 3, p. 631-648, 9 mar. 2022.

CHEN, Peng *et al.* Systematical mechanism of Polyamide-12 aging and its micro-structural evolution during laser sintering. **Polymer Testing**, [S.L.], v. 67, p. 370-379, mai. 2018.

CHENG, Christina; PHIPPS, David; ALKHADDAR, Rafid M.. Treatment of spent metalworking fluids. **Water Research**, [S.L.], v. 39, n. 17, p. 4051-4063, out. 2005.

CONNOR, Heather J. O’; DOWLING, Denis P.. Comparison between the properties of polyamide 12 and glass bead filled polyamide 12 using the multi jet fusion printing process. **Additive Manufacturing**, [S.L.], v. 31, p. 100961, jan. 2020.

Deloitte. 3D opportunity in the oil and gas industry: Additive manufacturing hits the big time. 2015.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2 Ed. São Paulo: Chemkeys, 2008.

DOOHER, Thomas *et al.* Ageing of laser sintered glass-filled Polyamide 12 (PA12) parts at elevated temperature and humidity. **Polymers And Polymer Composites**, [S.L.], v. 29, n. 9, p. 1294-1304, nov. 2021.

DUDA, Thomas; RAGHAVAN, L. Venkat. 3D metal printing technology: the need to re-invent design practice. **Ai & Society**, [S.L.], v. 33, n. 2, p. 241-252, 6 fev. 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Boletim de conjuntura da indústria do óleo & gás. Diretoria de Estudos do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. 2022

GEBISA AW, LEMU HG. Design for manufacturing to design for Additive Manufacturing: Analysis of implications for design optimality and product sustainability. **Procedia Manufacturing** **13**, 724–731, 2017.

GIL, Antônio Carlos. **Como Elaborar Projetos de Pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas S.A., 2002. 176 p.

GOMES, João Francisco Bueno; WILTGEN, Filipe. Avanços na manufatura aditiva em metais: técnicas, materiais e máquinas. **Revista Tecnologia**, Fortaleza, v. 41, n. 1, p. 1-16, 9 abr. 2020.

GONÇALVES, Eduardo. **Manufatura Aditiva**: entenda melhor o processo que está revolucionando a fabricação. Entenda melhor o processo que está revolucionando a fabricação. 2020. CCDM DEMa/UFSCar. Disponível em: <http://www.ccdm.ufscar.br/2020/08/21/manufatura-aditiva/>. Acesso em: 29 dez. 2022.

GOODRIDGE, R.D.; HAGUE, R.J.M.; TUCK, C.J.. Effect of long-term ageing on the tensile properties of a polyamide 12 laser sintering material. **Polymer Testing**, [S.L.], v. 29, n. 4, p. 483-493, jun. 2010.

HAMANAKA, Ippei *et al.* Influence of water sorption on mechanical properties of injection-molded thermoplastic denture base resins. **Acta Odontologica Scandinavica**, [S.L.], v. 72, n. 8, p. 859-865, 22 maio 2014.

HERNÁNDEZ, J. L. M.; D'ALMEIDA, J. R. M. Aging of polyamide 12 in oil at different temperatures and pressures: Aging of Polyamide 12 in Oil at Different Temperatures and Pressures. **Polymers for advanced technologies**, v. 28, n. 12, p. 1778–1786, 2017.

HIEBLER, Felix. **Investigation of Additive Manufacturing of Components for the Oil & Gas Industry**. 2020. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Perfuração e Completação, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2020.

HIRSCHBERG, Valerian; RODRIGUE, Denis. Recycling of polyamides: processes and conditions. **Journal Of Polymer Science**, [S.L.], p. 1-22, 19 maio 2023.

HP. **HP Development Company LP Multi Jet Fusion printing tips and tricks**. Technical White Paper (September), 2017c.

HP. **HP 3D Printing materials: 3D Printing Solution for the HP Jet Fusion 5200 Series Mechanical Properties.** HP. 2020a.

HP. **HP 3D PRINTING MATERIALS.** 2022. Disponível em: <https://www.hp.com/us-en/printers/3d-printers/materials.html>. Acesso em: 17 de jan. de 2023.

HP. **HP MJF HANDBOOK.** 2021. Disponível em: <https://reinvent.hp.com/us-en-3dprint-mjfhandbook>. Acesso em: 17 de jan. de 2023.

IKUEMONISAN, Femi Emmanuel; OZEBO, Vitalis Chidi; OLATINSU, Olawale Babatunde. Investigation of Sentinel-1-derived land subsidence using wavelet tools and triple exponential smoothing algorithm in Lagos, Nigeria. **Environmental Earth Sciences**, [S.L.], v. 80, n. 21, p. 1-17, 22 out. 2021.

ISO – INTERNACIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION; ASTM – AMERICAN SOCIETY OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR TESTING AND MATERIALS. ISO/ASTM 52900:2015(E): standard terminology for additive manufacturing – general principles – terminology. Genève: ISO; West Conshohocken: ASTM International, 2016.

ISO – INTERNACIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 180 - Determination of Izod impact strength.** Genève: ISO, 2019.

JIANG, Bo; TSAVALAS, John G.; SUNDBERG, Donald C.. Water whitening of polymer films: mechanistic studies and comparisons between water and solvent borne films. **Progress In Organic Coatings**, [S.L.], v. 105, p. 56-66, abr. 2017.

KALLIO, K.J.; HEDENQVIST, M.s.. Ageing properties of polyamide-12 pipes exposed to fuels with and without ethanol. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 93, n. 10, p. 1846-1854, out. 2008.

KHALEED, H. M. T. et al. Finite element analysis of nylon based 3D printed autonomous underwater vehicle propeller. **Materials research**, v. 23, n. 5, 2020.

KOH, Zhi Hui *et al.* Long-term ageing effect on mechanical properties of polyamide 12 printed by Multi-Jet-Fusion. **International Journal Of Mechanical Sciences**, [S.L.], v. 256, p. 108513, out. 2023.

KURAM, E. *et al.* Evaluation of New Vegetable-Based Cutting Fluids on Thrust Force and Surface Roughness in Drilling of AISI 304 Using Taguchi Method. **Materials And Manufacturing Processes**, [S.L.], v. 26, n. 9, p. 1136-1146, set. 2011.

LEI, Yongpeng *et al.* Water diffusion in carbon fiber reinforced polyamide 6 composites: experimental, theoretical, and numerical approaches. **Journal Of Reinforced Plastics And Composites**, [S.L.], v. 38, n. 12, p. 578-587, 4 mar. 2019.

LI, Jia; YU, Songguo; CUI, Min. Aged polyamide microplastics enhance the adsorption of trimethoprim in soil environments. **Environmental Monitoring And Assessment**, [S.L.], v. 195, n. 6, p. 1-13, 15 maio 2023.

LIN, P. C.; ARBAIY, N.; HAMID, I. R. A. One-way ANOVA model with fuzzy data for consumer demand. Em: **Advances in Intelligent Systems and Computing**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 111–121.

LUVISUTTO, A. et al. **Robotic swarm for marine and submarine missions: Challenges and perspectives**. 2022 IEEE/OES Autonomous Underwater Vehicles Symposium (AUV). **Anais...IEEE**, 2022.

MARTYNKOVÁ, G. et al. Polyamide 12 materials study of Morpho-structural changes during laser sintering of 3D printing. **Polymers**, v. 13, n. 5, p. 810, 2021.

MEINEN, Christopher S. *et al.* Observed Ocean Bottom Temperature Variability at Four Sites in the Northwestern Argentine Basin: evidence of decadal deep/abyssal warming amidst hourly to interannual variability during 2009 - 2019. **Geophysical Research Letters**, [s. l.], v. 47, p. 1-8, 09 set. 2020.

MELE, M.; CAMPANA, G.; MONTI, G. L. Modelling of the capillarity effect in Multi Jet Fusion technology. **Additive manufacturing**, v. 30, n. 100879, p. 100879, 2019.

MELE, Mattia *et al.* Investigation into effects of cooling rate on properties of polyamide 12 parts in the multi jet fusion process. **Rapid Prototyping Journal**, [S.L.], v. 26, n. 10, p. 1789-1795, 12 out. 2020.

MELE, Mattia *et al.* Intelligent orientation of parts based on defect prediction in Multi Jet Fusion process. **Progress In Additive Manufacturing**, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 841-858, 20 jun. 2021.

MIRZABABAEI, Saereh; PASEBANI, Somayeh. A Review on Binder Jet Additive Manufacturing of 316L Stainless Steel. **Journal Of Manufacturing And Materials Processing**, [S.L.], v. 82, n. 3, p. 1-36, 9 set. 2019.

MORALES-PLANAS, Sergio *et al.* Multi Jet Fusion PA12 Manufacturing Parameters for Watertightness, Strength and Tolerances. **Materials**, [S.L.], v. 11, n. 8, p. 1-11, 18 ago. 2018.

MOTA, Marcio de Oliveira; MAZZA, Adriana Carla Avelino; OLIVEIRA, Francisco Correia de. Uma análise dos relatórios de sustentabilidade no âmbito ambiental do Brasil: sustentabilidade ou camuflagem?. **Base - Revista de Administração e Contabilidade da Unisinos**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 69-80, 21 dez. 2012.

MOURA, Enderson. **Tecnologia Multi Jet Fusion**. 2020. Blog SKA. Disponível em: [https://www.ska.com.br/blog/tecnologia-multi-jet-fusion/#:~:text=Benef%C3%ADcios%3A%20produtividade%20e%20efici%C3%A4ncia,seletiva%20a%20laser%20\(SLS\)..](https://www.ska.com.br/blog/tecnologia-multi-jet-fusion/#:~:text=Benef%C3%ADcios%3A%20produtividade%20e%20efici%C3%A4ncia,seletiva%20a%20laser%20(SLS)..) Acesso em: 04 jan. 2023.

MUNARSIH, E; SALUZA, I. Comparison of exponential smoothing method and autoregressive integrated moving average (ARIMA) method in predicting dengue fever cases in the city of Palembang. **Journal Of Physics: Conference Series**, [S.L.], v. 1521, n. 3, p. 032100, 1 abr. 2020.

NORTON, R. L. Projeto de Máquinas: uma abordagem integrada. 4. Ed. - São Paulo: Bookman, 2013

PALMA, Tyler *et al.* Multiscale mechanical and tribological characterizations of additively manufactured polyamide 12 parts with different print orientations. **Journal Of Manufacturing Processes**, [S.L.], v. 40, p. 76-83, abr. 2019.

PANDELIDI, Chrysoula; LEE, Kok Peng Marcian; KAJTAZ, Mladenko. Effects of polyamide-11 powder refresh ratios in multi-jet fusion: a comparison of new and used powder. **Additive Manufacturing**, [S.L.], v. 40, p. 101933, abr. 2021.

PAOLUCCI, Fabio; PETERS, Gerrit W. M.; GOVAERT, Leon E.. Plasticity-controlled failure of sintered and molded polyamide 12: influence of temperature and water absorption. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 137, n. 14, p. 48525, 30 set. 2019.

PETROBRAS. **Tipos de plataformas**. 2014. Disponível em: <https://petrobras.com.br/infograficos/tipos-de-plataformas/desktop/index.html>. Acesso em: 27 dez. 2022.

PRIYADARSHINI, Balasankar Meera *et al.* 3D printing biocompatible materials with Multi Jet Fusion for bioreactor applications. **International Journal Of Bioprinting**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 14-35, 22 out. 2022.

RAJESH, J. John. Effect of water absorption on erosive wear behaviour of polyamides. **Journal Of Materials Science**, [s. l], p. 5107-5113, dez. 2002.

RAJAKUMAR, K. *et al.* Natural Weathering Studies of Polypropylene. **Journal Of Polymers And The Environment**, [S.L.], v. 17, n. 3, p. 191-202, set. 2009.

RIEDELBAUCH, Julius; RIETZEL, Dominik; WITT, Gerd. Analysis of material aging and the influence on the mechanical properties of polyamide 12 in the Multi Jet Fusion process. **Additive Manufacturing**, [S.L.], v. 27, p. 259-266, maio 2019.

RODRIGUES, Vinícius Picanço *et al.* Additive manufacturing: state-of-the-art and application framework. **Revista Gestão da Produção Operações e Sistemas**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 1-34, 1 jul. 2017.

ROMAO, W *et al.* Ageing of polyamide 11 used in the manufacture of flexible piping. **Journal of Applied Polymer Science**, v.114, n.3, p.1777-1783, 2009.

ROSSO, Stefano *et al.* In-depth comparison of polyamide 12 parts manufactured by Multi Jet Fusion and Selective Laser Sintering. **Additive Manufacturing**, [S.L.], v. 36, p. 101713, dez. 2020.

SANDERS, Benjamin *et al.* The Effect of Physical Aging and Degradation on the Re-Use of Polyamide 12 in Powder Bed Fusion. **Polymers**, [S.L.], v. 14, n. 13, p. 2682, 30 jun. 2022.

SANG, Lin *et al.* Effects of hydrothermal aging on moisture absorption and property prediction of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 153, p. 306-314, nov. 2018.

SEVERINO, Patrícia Baggio. **Avaliação da degradação de poliamida 11 empregada em cabos umbilicais por viscosidade inerente e reometria em regime oscilatório**. 2020. 85f.

Dissertação de mestrado (Mestre Profissional em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.

SHER, Davide. **New SmarTech Analysis report on AM in the oil and gas industry finds \$1B+ AM hardware opportunity**: it could be the next big segment for am adoption in the supply chain. It could be the next big segment for AM adoption in the supply chain. 2019. Disponível em: <https://www.3dprintingmedia.network/new-smartech-analysis-report-on-am-in-the-oil-and-gas-industry-finds-1b-opportunity-am-hardware/>. Acesso em: 25 maio 2022.

SCHMIDT, D. M. **Avaliação da degradação da barreira de vedação de um duto flexível retirado de operação**. 2018. 67f. Dissertação de mestrado (Engenharia de Minas, Metalúrgicas e de Materiais) – Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

SELTZER, Rocío; LAESCALERA, Federico Martín de; SEGURADO, Javier. Effect of water conditioning on the fracture behavior of PA12 composites processed by selective laser sintering. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 528, n. 22-23, p. 6927-6933, ago. 2011.

SHUKLA, Amit; KARKI, Hamad. Application of robotics in offshore oil and gas industry— A review Part II. **Robotics And Autonomous Systems**, [S.L.], v. 75, p. 508-524, jan. 2016.

SILVA, L.; TOGNANA, S.; SALGUEIRO, W.. Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide. **Polymer Testing**, [S.L.], v. 32, n. 1, p. 158-164, fev. 2013.

SILVA, A. M. E. et al. Caracterização do processo de degradação de uma fibra de poliamida utilizada como tecido filtrante na filtração de uma polpa de minério de ferro. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 3, p. 28–33, 2007.

SIREESHA, Merum *et al.* A review on additive manufacturing and its way into the oil and gas industry. **Royal Society Of Chemistry (Rsc)**, [S.L.], v. 8, n. 40, p. 22460-22468, 2018.

SKA. **Impressora 3D HP**. 2023. Disponível em: <https://ska.com.br/produtos/hp-3d-printing/impressoras-3d>. Acesso em: 02 ago. 2023.

SRINIVAS, Rohit P. *et al.* Mechanical response of a compressed novel 3D tetrachiral structure processed by MJF 3D printing process. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 46, p. 4776-4781, 2021.

SUN, Cheng *et al.* Additive manufacturing for energy: a review. **Applied Energy**, [S.L.], v. 282, p. 116041, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116041>.

SVETLIZKY, David *et al.* Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: physical characteristics, defects, challenges and applications. **Materials Today**, [S.L.], v. 49, p. 271-295, out. 2021.

TAGLIAFERRI, Vincenzo *et al.* Environmental and Economic Analysis of FDM, SLS and MJF Additive Manufacturing Technologies. **Materials**, [S.L.], v. 12, n. 24, p. 1-21, 11 dez. 2019.

TEO, How Wei Benjamin *et al.* Non-isothermal crystallization behaviour of polyamide 12 analogous to multi-jet fusion additive manufacturing process. **Polymer**, [S.L.], v. 235, p. 124256, nov. 2021.

TOSCANO, Thais Sales Barreto *et al.* Governança e Sustentabilidade: uma análise das empresas vale e petrobras. **Revista de Gestão e Secretariado**, [S.L.], v. 13, n. 3, p. 1106-1121, 29 nov. 2022.

TOURIS, A. *et al.* Effect of molecular weight and hydration on the tensile properties of polyamide 12. **Results in Materials**, v. 8, n. 100149, p. 100149, 2020.

VENDRA *et al.*, “Industrialization of Additive Manufacturing for Oil & Gas through Process Control”, in **Offshore Technology Conference**, 04 may. 2020. <https://doi.org/10.4043/30822-MS>.

VENOOR, Varun *et al.* Understanding the Effect of Water in Polyamides: a review. **Polymer Reviews**, [S.L.], v. 61, n. 3, p. 598-645, 14 dez. 2020.

VEROMAR. **Verosal corais sal para montagem e / ou manutenção de aquários de corais**. 2023. Disponível em: [http://veromar.com.br/sais\\_para\\_aquarismo/verosal-corais](http://veromar.com.br/sais_para_aquarismo/verosal-corais). Acesso em: 24 abr. 2023.

VOLPATO, Neri *et al.* **Manufatura Aditiva: tecnologias e aplicações da impressão da 3d**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2017. 400 p.

XU, Zhiyao *et al.* The process and performance comparison of polyamide 12 manufactured by multi jet fusion and selective laser sintering. **Journal Of Manufacturing Processes**, [S.L.], v. 47, p. 419-426, nov. 2019.

WOOLDRIDGE, Madison *et al.*, “Applications of Metal Additive Manufacturing in the Oil and Gas Industry”, in **Offshore Technology Conference**, 04 may. 2020.

YELAMANCHI, Bharat *et al.* Mechanical and fatigue performance of pressurized vessels fabricated with Multi Jet Fusion™ for automotive applications. **Additive Manufacturing**, [S.L.], v. 44, p. 102048, ago. 2021.

ZHANG, Yi *et al.* Additive manufacturing processes and equipment. **Additive Manufacturing**, [S.L.], p. 39-51, 2018.

ZHENG, Xiaodong; MENG, Jiahuan; LIU, Yang. Strain Rate Dependence of Compressive Mechanical Properties of Polyamide and Its Composite Fabricated Using Selective Laser Sintering under Saturated-Water Conditions. **Micromachines**, [S.L.], v. 13, n. 7, p. 1041, 30 jun. 2022.

ZHONG, Allan; ORNELAZ, Richard; KRISHNAN, Karthik, “Exploration of Applications of Metallic Additive Manufacturing for the Oil and Gas Industry”, in **Offshore Technology Conference**, 01 may. 2017.

ZHU, Shiliu *et al.* Low Water Absorption, High-Strength Polyamide 6 Composites Blended with Sustainable Bamboo-Based Biochar. **Nanomaterials**, [S.L.], v. 10, n. 7, p. 1367, 13 jul. 2020.

ZHUO, Peng *et al.* Material extrusion additive manufacturing of continuous fibre reinforced polymer matrix composites: a review and outlook. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 224, p. 1-25, nov. 2021.

ZIÓŁKOWSKI, M.; DYL, T. Possible Applications of Additive Manufacturing Technologies in Shipbuilding: A Review. **Machines**, v. 8, n. 4, p. 84, 12 dez. 2020.

## **PRODUÇÃO TÉCNICA E CIENTÍFICA**

MAIA, Joyce Mara Brito; COELHO, Rodrigo Santiago. Forjamento versus manufatura aditiva na fabricação de componentes para válvulas do setor de O&G: um estudo de caso. **VII Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica (SAPCT) e VI Workshop de Integração e Capacitação em Processamento de Alto Desempenho (ICPAD)**. 2022.

MAIA, Joyce Mara Brito; SILVA, Bruno Caetano dos Santos; COELHO, Rodrigo Santiago. A quick look into the additive manufacturing in Brazil: perspectives. **VIII International Symposium on Innovation and Technology (SIINTEC)**. 2022.

MAIA, Joyce Mara Brito; MIRANDA, Samuel Alex Sipert; COELHO, Rodrigo Santiago. Comparativo de consumo de energia primária entre processo de manufatura aditiva e usinagem CNC aplicado à componente do setor de óleo e gás. **VIII Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica (SAPCT) e VII Workshop de Integração e Capacitação em Processamento de Alto Desempenho (ICPAD)**. 2023.