

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA IMPRESSÃO 3D NA FABRICAÇÃO DE ESTRUTURAS FUNCIONAIS DE POLICAPROLACTONA EM SOLUÇÃO: UM ESTUDO REOLÓGICO

AUTORES:

Elisângela Guzi de Moraes, Karina Luzia Andrade, Emanoelle Diz Acosta, Letícia Alves da Costa Laqua, Ricardo Antonio Francisco Machado

INSTITUIÇÃO:

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PósENQ), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Santa Catarina 88040-900

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA IMPRESSÃO 3D NA FABRICAÇÃO DE ESTRUTURAS FUNCIONAIS DE POLICAPROLACTONA EM SOLUÇÃO: UM ESTUDO REOLÓGICO

Resumo

A tecnologia de impressão 3D vem emergindo nos últimos anos devido a possibilidade de produzir estruturas personalizadas, com geometria complexa, por meio da deposição de filamentos em camadas sucessivas, visando reproduzir o modelo digital projetado por computador. Assim, com o objetivo de fabricar estruturas funcionais por impressão 3D, um estudo das propriedades reológicas das pastas de policaprolactona (PCL) contendo aditivos modificadores de viscosidade foi realizado. Os resultados preliminares apontam que as pastas apresentam comportamento pseudoplástico. Além disso, parâmetros de impressão como velocidade e pressão de extrusão e diâmetro do bico de extrusão também foram otimizados. A possibilidade de fabricar sensores inteligentes em um único processo de fabricação representa um grande avanço tecnológico, sendo potencialmente interessante para indústria de petróleo e gás no monitoramento e identificação de danos em tubulações e seus principais pontos de manutenção garantindo a máxima confiabilidade.

Palavras-chave: manufatura aditiva, agentes cromóforos, mecano química, polímeros inteligentes.

Abstract

The 3D printing technology emerging in recent years due to the possibility of fabricating customized and complex-shaped structures, through layer-by-layer deposition of filaments, envisaging to get the digital model designed by computer. Thus, in order to manufacture functional structures by 3D printing, a study of the rheological properties of polycaprolactone-inks (PCL) containing viscosity-modifying additives was performed. Preliminary results indicate that polymeric ink presents pseudoplastic behavior. In addition, printing parameters such as extrusion speed and pressure and nozzle diameters were also optimized. The possibility of manufacturing smart sensors in a single manufacturing process represents a major technological advance, being potentially interesting for the oil and gas industry in monitoring and identifying pipelines damage and their main maintenance points, ensuring maximum reliability.

Keywords: additive manufacturing, chromophores agents, mechanochemistry, smart polymers.

Introdução

Materiais mecanocrômicos são aqueles que apresentam mudança nas suas propriedades ópticas em resposta à aplicação de um estímulo mecânico, como por exemplo, em deformações plásticas, fadiga ou tensão excessiva (CALVINO et al., 2017; CALVINO, 2021). Essa mudança de cor se deve principalmente à adição de moléculas (cromóforos) como o espiropirano que sofre abertura heterocíclica dos anéis, devido à quebra da ligação espiro C–O, em resposta a uma tensão mecânica, resultando em moléculas merocianinas, que são coloridas e brilhantes produzindo a cor vermelha ou uma tonalidade

púrpura no polímero (CRANO&GUGLIELMETTI, 1999; GUGLIELMETTI, 2003; SOUZA et al., 2015).

Avanços recentes na mecano-química de polímeros deram origem a sistemas que traduzem a tensão/ou deformação mecânica macroscópica em reatividade química específica, característica potencialmente útil para aplicações tecnológicas, desde sensores para embalagens invioláveis, dispositivos biomédicos, e sensores que ajudam a prever falhas/e deformações mecânicas em componentes estruturais (PETERSON et al., 2015, CALVINO et al., 2017).

Assim, polímeros mecanocrômicos (ou sensores inteligentes) com estrutura tridimensional ou na forma de revestimentos podem ser usados como ferramenta de detecção, particularmente para indústria do petróleo e gás, no monitoramento de danos internos (tensões mecânicas) e fratura iminente em tubulações pela mudança de cor (visível a olho nu) na sua superfície, prevenindo riscos de acidentes (PETERSON et al., 2015; CALVINO, 2021).

Aliado a isso, a impressão 3D permite a fabricação de sensores poliméricos multifuncionais projetados para responder à diferentes estímulos, como por exemplo luz ultravioleta e tensões mecânicas, conforme apontado por Peterson e seus colaboradores, os quais, diferentemente dos sensores convencionais, não necessitam de uma fonte de energia para operação (PETERSON et al., 2015).

Neste contexto, o principal objetivo dessa pesquisa foi estudar o comportamento reológico de pastas de PCL e otimizar os principais parâmetros de impressão 3D (velocidade e pressão de extrusão), visando desenvolver sensores mecanocrômicos inteligentes para detecção de solicitações mecânicas em aplicações estruturais da indústria de petróleo, gás e biocombustíveis.

Metodologia

O processo de fabricação das estruturas tridimensionais de PCL consiste em 3 etapas principais: preparação das soluções, preparação das pastas, e impressão 3D, as quais são detalhadas na sequência.

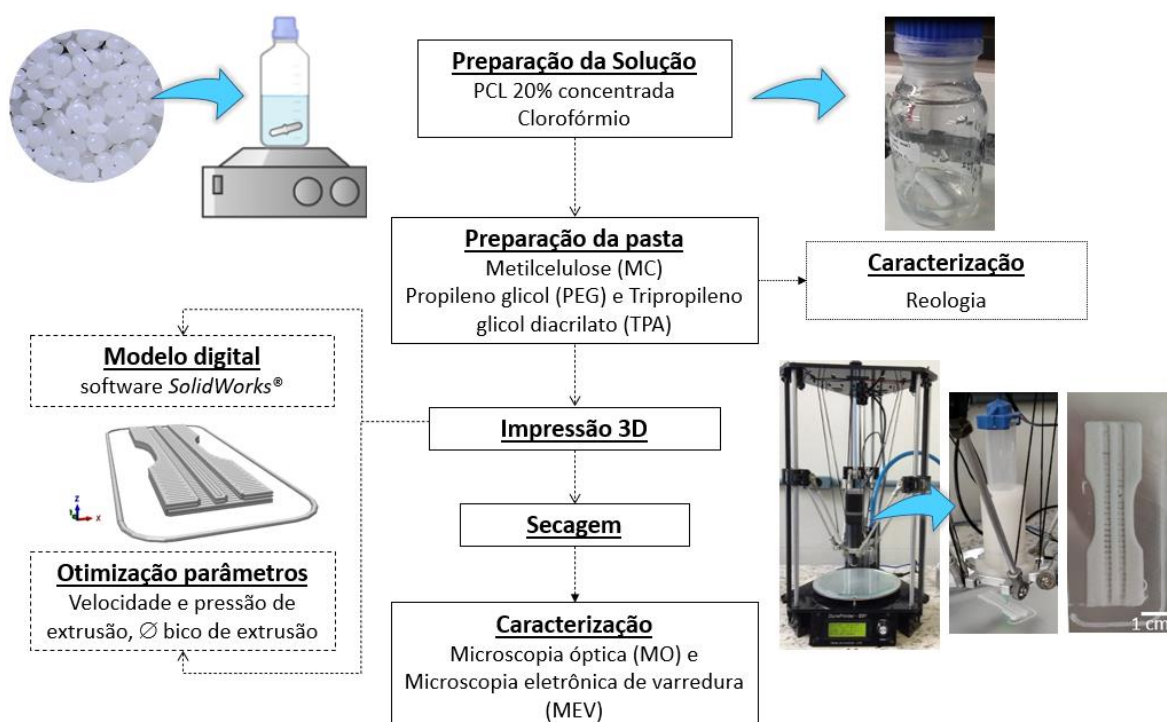
Preparação das soluções

A solução de policaprolactona (PCL, Mn 80kDa, densidade $\rho=1,145$ g/mL, Sigma-Aldrich) 20% em massa foi preparada em um frasco de vidro da seguinte forma: 12g de PCL foram solubilizadas em 48g de clorofórmio (CHCl_3 , pureza >99,8%, Dinâmica Química Científica), usado como solvente, sob agitação magnética contínua por 12 h.

Todos os reagentes fornecidos não passaram por nenhuma modificação ou tratamento, sendo utilizados como recebidos.

Na Figura 1 são mostradas as etapas do processo de fabricação e caracterização das estruturas tridimensionais de PCL.

Figura 1. Fluxograma do processo de fabricação de estruturas tridimensionais de PCL por impressão 3D.



Preparação das pastas e caracterização reológica

A pasta ou *ink* foi preparada em um béquer de plástico (100 mL) da seguinte forma: 31 g da solução inicial de PCL foram adicionados 5% (em massa) de cada um dos seguintes aditivos: polietilenoglicol (PEG, Mn 0,400 kDa, densidade $\rho=1,128$ g/mL, Êxodo Científica) juntamente com tripropileno glicol diacrilato (TPA, Mn 0,300 kDa, densidade $\rho=1,04$ g/mL, TCI America) e metilcelulose (MC, Methocel® A4M, viscosidade 3000-5000 mPa.s, Sigma-Aldrich). A mistura foi homogeneizada por 10 minutos em agitador mecânico IKA (RW 20 S32, IKA® Works Inc., USA), utilizando-se uma haste do tipo *cowles* com disco dispersor ($\varnothing = 30$ mm) a 300 rpm.

Após homogeneização, as propriedades reológicas da pasta foram avaliadas utilizando-se um reômetro rotacional (Haake Viscotester iQ, Thermo Fischer Scientific, DE) com placas paralelas (P35/Ti; com *gap* de 1,0 mm). As medições foram realizadas em condições de cisalhamento estacionário, aplicando-se um aumento gradual da tensão até uma taxa de cisalhamento de pelo menos 250 s^{-1} (em 180 s).

A partir deste momento, a pasta de PCL 20% concentrada contendo aditivos (PEG, TPA e MC) será denotada PCL-ink 20%.

Sistema de impressão tridimensional e modelamento

Para o processo de impressão 3D, foi utilizado um sistema do tipo delta (DuraPrinter-E01, WD Equipamentos, Brasil) mostrado na Figura 1, que possui um braço robótico acoplado verticalmente que move a seringa e o bico de extrusão paralelamente ao plano horizontal x-y, de modo a imprimir o modelo

projetado no software *SolidWorks*® 2019 SP5. Um prisma retangular tipo gravata com 20 mm de largura, 65 mm de comprimento, 2,5 mm de espessura e ângulo de filete de 12,7 mm foi previamente projetado e, em seguida, o arquivo foi salvo em formato STL e carregado no software *Slic3r*® PE 2.1.3, que divide o modelo sólido em camadas sobrepostas e permite definir configurações importantes como altura da camada ($\sim 0,8 \cdot \varnothing$ equivalente a 80% do diâmetro do bico), padrão de preenchimento e velocidade de impressão (SIMON et al., 2007). Observe que o modelo projeto contém rasgos de chaveta de 2,1 mm largura, 65 mm de comprimento e 2,1 mm de espessura, os quais servem de cavidade para deposição do agente cromóforo, estudo que está em andamento.

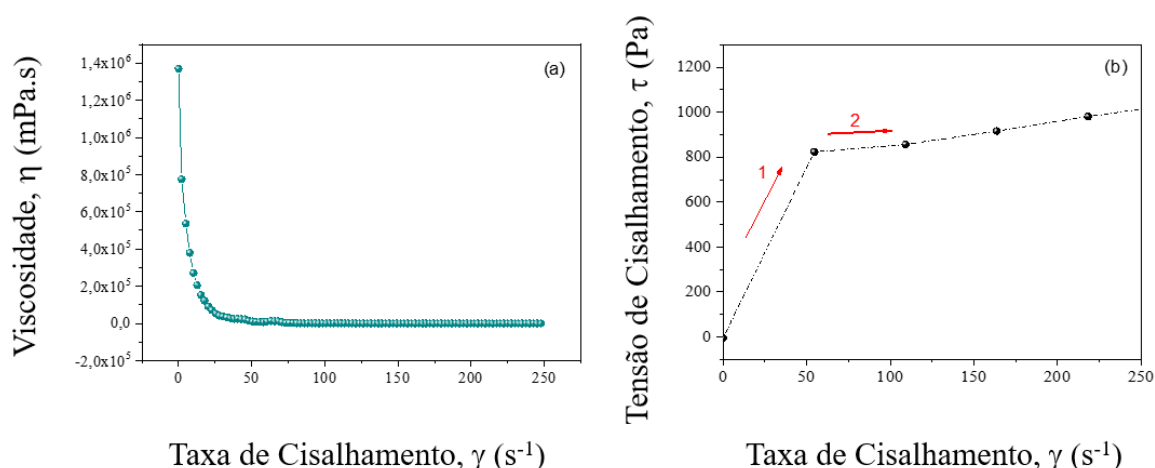
Assim, a pasta PCL-ink 20% otimizada foi carregada na seringa de impressão (50 cm^3) e extrudada camada por camada a uma velocidade de deposição de 6 mm/s em fluxo constante de ar comprimido, que movimenta um punção dentro da seringa empurrando a pasta através de um bico de impressão ($\varnothing = 0,84 \text{ mm}$), formando filamentos diretamente sobre um substrato de vidro revestido com papel alumínio (GOLDSCHMIDT et al., 2022). Um *spray* comercial foi utilizado para garantir aderência da primeira camada no substrato. Após secagem em temperatura ambiente por 24 h, as estruturas impressas foram caracterizadas por microscopia óptica (fotografias digitais DP, Motorola - MotoG 30) e microscopia eletrônica de varredura (MEV, Tescan Vega 3, modelo 51-ADD0007), de forma a avaliar o acoplamento entre camadas impressas e a presença de poros ou defeitos usando um software de análise de imagem (Axio Vision LE).

Resultados e Discussão

Na Figura 2(a) é possível observar a evolução da viscosidade da pasta PCL-ink 20% em função da taxa de cisalhamento. Os aditivos normalmente empregados no processamento por impressão 3D, são: PEG é utilizado como agente lubrificante, enquanto o TPA é utilizado para melhorar a elasticidade dos componentes impressos, e a MC é empregada como espessante. Pode-se observar que a viscosidade da pasta PCL-ink 20% diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, isto é, a pasta exibe um comportamento pseudoplástico. Esse comportamento é típico do desenovelamento das macromoléculas poliméricas em solução, que se orientam na direção do fluxo em resposta à tensão de cisalhamento. Essa característica é muito importante no processo de impressão 3D, pois permite o escoamento da pasta através da seringa passando pelo bico de extrusão a pressões moderadas (JIANG et al., 2020). Por outro lado, na Figura 2 (b) é possível observar a tensão em função da taxa de cisalhamento da pasta PCL-ink 20%. A tensão de cisalhamento apresenta um máximo de 823 Pa a uma taxa de 50 s^{-1} , o que equivale a aplicação inicial de pressão durante o processo de impressão 3D (região 1, na Fig. 2b), seguida por um platô que corresponde ao escoamento do filamento de PCL-ink 20% através do bico de extrusão (região 2, Figura 2(b)) (M'BARKI et al., 2017; GOLDSCHMIDT, et al., 2022)

O ponto máximo inicial na tensão de cisalhamento (região 1) indica uma transição das propriedades elásticas para uma reestruturação das macromoléculas. Assim, os filamentos de PCL-ink 20% não fluem em repouso e apresentam tensão de escoamento suficiente para suportar o empilhamento de camadas sucessivas. Portanto, a capacidade de impressão (*printability*) e a capacidade de construção do objeto (*buildability*) da pasta PCL-ink 20% são mais adequadas (máximas) quando a tensão de cisalhamento varia dentro da faixa 823 a 910 Pa (DÁVILA et al., 2017). Esses resultados são comprovados pelas análises de imagem.

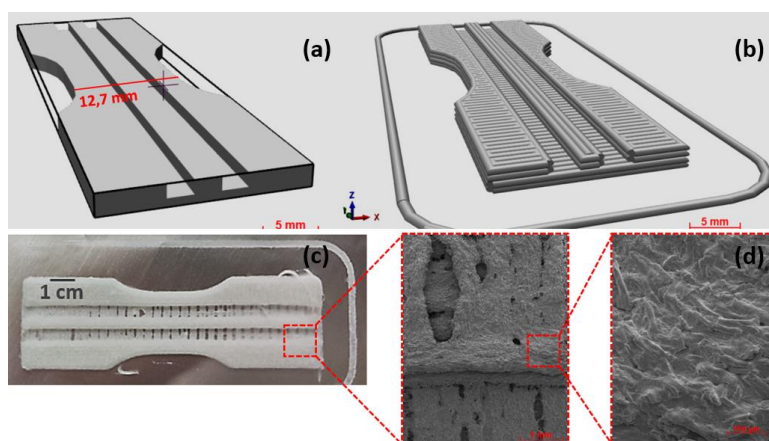
Figura 2. Curvas de fluxo da pasta PCL 20% concentrada contendo aditivos - (a) viscosidade versus taxa de cisalhamento e (b) tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento.



Na Figura 3(a) uma representação do modelo digital do prisma retangular tipo gravata projetado em computador é apresentada. Enquanto o arquivo em formato STL fatiado em camadas sobrepostas e padrão de preenchimento retilíneo, com altura de camada de 0,672 mm, é mostrado na Figura 3(b). Além disso, na Figura 3(c) é possível observar uma fotografia do componente impresso com uma visão geral da estrutura prismática retangular homogênea com 98% de preenchimento. Nas micrografias (MEV) da Figura 3(d), pode-se verificar que o componente apresentou excelente capacidade de retenção de forma, exibindo filamentos densos quase contínuos, com a presença de porosidade residual decorrente do desacoplamento entre filamentos, mas a microestrutura interna dos filamentos mostrou-se bastante densificada.

Esses resultados comprovam a capacidade de impressão (*printability*) e a capacidade de construção do objeto (*buildability*) a partir da pasta PCL-ink 20% otimizada.

Figura 3. (a) Modelo digital do prisma retangular tipo gravata projetado em computador. (b) Modelo fatiado em camadas sobrepostas. (c) Visão geral do componente impresso. (d) Micrografias (MEV) e detalhes dos filamentos (Magnificação: 50x), e da microestrutura interna (Magnificação: 500x).



Conclusões

Neste trabalho foi possível demonstrar o potencial da impressão 3D para produzir componentes de PCL a partir de soluções poliméricas 20% concentradas contendo aditivos (PEG, TPA e MC), que podem ser usados para desenvolver sensores inteligentes. Tais materiais são capazes de detectar danos mecânicos ou fratura iminente, em tubulações de petróleo e gás, por exemplo, pela mudança de cor em resposta a um estímulo mecânico (tensões mecânicas). No processo convencional em que se produz um filamento polimérico levado à fusão, e posteriormente extrusão, muitas etapas e custos com temperatura e equipamentos são necessários. Neste trabalho soluções poliméricas concentradas foram preparadas e impressas com sucesso em uma única etapa. As pastas PCL-ink 20% apresentaram comportamento pseudoplástico e tensão de escoamento máximo inicial de 823 Pa a uma taxa de 50 s^{-1} , adequadas para suportar o empilhamento de camadas sobrepostas. Além disso, as estruturas prismáticas retangulares apresentaram microestrutura homogênea. Futuras pesquisas sobre este tema e a fabricação dos sensores contendo agentes cromóforos estão em andamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao PRH-2.1/ANP, à equipe técnica do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM/UFSC), e ao Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (Vitrocer/UFSC).

Referências Bibliográficas

- CALVINO, C., NEUMANN, L., WEDER, C., SCHRETTL, S. Approaches to polymeric mechanochromic materials. **J Polym Sci Part A: Polym Chem**, v. 55, p. 640–652, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/pola.28445>.
- CALVINO, C. Polymer-Based Mechanochromic Composite Material Using Encapsulated Systems. **Macromol Rapid Commun**, v. 42, p. 2000549, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.202000549>.
- CRANO, J.C., GUGLIELMETTI, R.J. (eds.) Organic photochromic and thermochromic compounds; 1st ed.; Kluwer Academic/Plenum: New York. 1999, 369 p.
- DÁVILA, José Luis; D'ÁVILA, Marcos Akira. Laponite as a rheology modifier of alginate solutions: Physical gelation and aging evolution. **Carbohydrate polymers**, v. 157, p. 1–8, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.057>.
- GOLDSCHMIDT, G. P. et al. Production and characterization of 3D-printed silica-based cellular structures. **Open Ceramics**, v. 9, p. 100225, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100225>.
- GUGLIELMETTI, R. 4n+2 Systems: Spiropyrans. In: DUERR, H.; BOUAS-LAURENT, H. (eds.) Photochromism: Molecules and Systems: Amsterdam: Elsevier AR: [n.s.], 2003. 855 p.
- JIANG, Yani et al. Rheological behavior, 3D printability and the formation of scaffolds with cellulose nanocrystals/gelatin hydrogels. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 33, p. 15709–15725, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05128-x>.
- M'BARKI, Amin; BOCQUET, Lydéric; STEVENSON, Adam. Linking rheology and printability for dense and strong ceramics by direct ink writing. **Scientific reports**, v. 7, p. 1–10, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06115-0>.
- PETERSON, G.I., LARSEN, M.B., GANTER, M.A., STORTI, D.W., BOYDSTON, A.J. 3D-printed mechanochromic materials. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 7, p. 577–583, 2015. DOI:

<https://doi.org/10.1021/am506745m>.

ROBERTS, D.R.T, HOLDER, S.J. Mechanochromic systems for the detection of stress, strain and deformation in polymeric materials. **J Mater Chem**, v. 21, p. 8256–8268, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0JM04237D>.

SIMON, Joshua L. et al. In vivo bone response to 3D periodic hydroxyapatite scaffolds assembled by direct ink writing. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 83, p. 747–758, 2007.

DOI: 10.1002/jbm.a.31329.

SOUZA, AV., BENEDET, ME., WESTPHAL, R, MERGEN, I, MACHADO, RAF. Desenvolvimento de um sensor visual para o monitoramento de temperatura", p. 14299-14306. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014, v.1, n.2. São Paulo: Blucher, 2015.