

“Acrilação de biomassa e modificação de argilas para desenvolvimento de resinas aplicadas a impressão 3D-DLP”

Luís Felipe Ferreira Botura

Rafael Turra Alarcon, Gabriela Costa Rodrigues

Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

Universidade de São Paulo (USP)

Instituto de Química de São Carlos - IQSC

lfbotura@usp.br

Objetivos

Desenvolver uma resina fotopolimerizável, contendo como componentes monômero derivado de óleo de girassol e Laponita funcionalizada, com potencial aplicação em impressão 3D DLP. Sintetizar Óleo de Girassol Epoxidado (OGE), produzir óleo de girassol metacrililado (OGMA) por metacrililação de OGE e suas devidas caracterizações por FTIR e RMN-H. Preparação de formulações de resinas com diferentes proporções de monômero derivado do óleo vegetal, TEGDMA e híbrido Laponita-DMCVS e análise reológica e cinética por Photo-DSC. Testes de impressão 3D-DLP.

Métodos e Procedimentos

Inicialmente realizou-se a epoxidação do óleo, por meio da adaptação da metodologia apresentada por Alarcon RT, 2020 feita durante seu doutorado. Assim, analisou-se o óleo por ressonância magnética nuclear de prótons RMN-H utilizando clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) como solvente para a análise, o objetivo da análise é quantificar a quantidade de ligações C=C/100g de óleo que será utilizado para calcular a estequiométria dos reagentes. Na reação de epoxidação utilizou-se a proporção em mols de reagentes

(C=C:H₂O₂:CH₃COOH) em ordem (1:6:0,5), mais o catalisador Amberlite - IR120 15% m/m em peso de óleo adicionado em um balão mantido em agitação e banho de glicerina de 60°C por 4 horas. A mistura foi filtrada para recuperar o catalisador, e o produto foi extraído com acetato de etila. A camada orgânica foi lavada com solução de Na₂CO₃ e H₂O até a neutralização, depois seca com MgSO₄ e filtrado a vácuo. Em seguida, o solvente foi removido por rotaevaporação, por fim foi feita no óleo uma análise com RMN-H para verificar a conversão e quantificar a quantidade de anéis oxiranos em mol/100g de OGE, logo em seguida foi devidamente armazenado.

O método de metacrililação foi adaptado de Guit (Guit, 2020). A proporção em mols de reagentes (Epóxido: Ácido metaacrílico) respectivamente (1:1,15), mais o catalisador trifenilfosfina (TPP) 1% m/m em peso de OGE e hidroquinona 0,25% m/m em peso de OGE é adicionado em um balão de 1 L e mantido em agitação constante e em banho de glicerina com temperatura de 105°C por 46h em refluxo. Após percorrido o tempo de reação o produto foi extraído com éter etílico e os processos seguintes foram os mesmos para a epoxidação do OG.

Na etapa seguinte, foram preparadas misturas de OGMC, TEGDMA, com adição do

fotoiniciador TPO. Foram obtidas diferentes proporções de OGMC (20:80, 30:70, 40:60) com 3% de TPO. Em seguida, realizaram-se testes reológicos e cinéticos por Photo-DSC.

Resultados

Analizando a síntese do OGMC percebemos que em ambos os processos obteve-se uma taxa de conversão de >99% analisado através do RMN-H. O mesmo pode ser observado pela comparação dos FTIR. O resultado do estudo de cinética/conversão é mostrado na Figura 1.

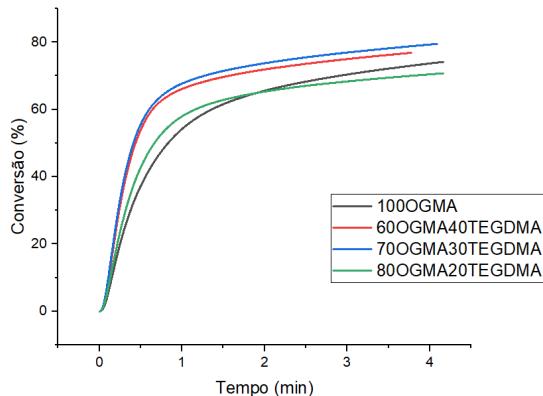


Figura 1: Conversão das diferentes formulações de monômeros ao longo do tempo.

Sendo a proporção 70:30 a de maior e mais rápida polimerização.

A análise reológica foi realizada para medir a viscosidade das diferentes formulações de monômero de OGMC e TEGDMA, seguindo a ISO 6721-10. Por fim, o resultado do teste de impressão 3D foi satisfatório visualmente.

Conclusões

A síntese do monômero derivado de óleo de girassol (OGMC) foi realizado com sucesso com conversão >99%, as análises de reologia confirmaram a mudança da viscosidade das diferentes formulações e a pela cinética mostrou que a proporção (70OGMA/30TEGDMA) apresentou melhor conversão. Testes futuros serão feitos para caracterizar o material e a impressão,

juntamente com formulações contendo Laponita silanizada.

Referências

- Alarcon RT, Gagliari C, Lamb KJ, North M, Bannach G (2020) Spectroscopic characterization and thermal behavior of baru nut and macaw palm vegetable oils and their epoxidized derivatives. *Ind Crops Prod* 154:112585
 Guit, J., Tavares, M. B. L., Hul, J., Ye, C., Loos, K., Jager, J., Folkersma, R., & Voet, V. S. D. (2020). Photopolymer Resins with Biobased Methacrylates Based on Soybean Oil for Stereolithography. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(2), 949–957.