

“Resinas metacrílicas fotopolimerizáveis à base de óleo de girassol para impressão 3D de arcabouços”

Luís Felipe Ferreira Botura, Paulo Alvarenga Neto

Gabriela Costa Rodrigues

Rafael Turra Alarcon

Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

Universidade de São Paulo (USP)

Instituto de Química de São Carlos - IQSC

paulo.neto2905@usp.br

Objetivos

Desenvolver e caracterizar uma tinta a partir de monômeros derivados de óleo de girassol funcionalizados para impressão 3D de matrizes de arcabouços flexíveis. Síntese do Óleo de Girassol Epoxidado (OGE), acilação do Óleo de Girassol Epoxidado com ácido metacrílico (OGMC) 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 análise reológica para as diferentes formulações e teste de polimerização.

Métodos e Procedimentos

A metodologia de epóximação feita neste trabalho será uma adaptação das metodologia apresentada por Alarcon RT, 2020 feita durante o seu doutorado.

Inicialmente, caracterizou-se o óleo de girassol utilizado através do método de ressonância magnética nuclear de prótons RMN-H utilizando clorofórmio deuterado

(CDCL₃) como solvente para a análise, essa análise tem com objetivo de quantificar a quantidade de ligações C=C/100g de óleo que será utilizado no processo de epóximação. Após a quantificação o óleo foi epoxidado, para isso foi utilizado 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. Após isso a mistura foi filtrada para recuperar o catalisador, em seguida o produto foi extraído com 50 mL de acetato de etila, a camada orgânica foi lavada com solução de Na₂CO₃ e H₂O destilada até a neutralização do composto, após isso o composto foi seco com filtração a vácuo e com MgSO₄ logo em seguida foi rotoevaporado para retirar o restante do acetato de etila que ainda restava na amostra, 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 óleo de girassol epoxidado (OGE), logo em seguida foi devidamente armazenado.

O método de metacriliação foi adaptado de Pelletier (Pelletier, 2005) e Guit

(Guit, 2020). A proporção em mols de reagentes (Epóxido: Ácido metaacrílico) respectivamente (1:1,15), mais o catalisador trifetilfosfina (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 50 mL de éter etílico e os processos seguintes foram os mesmos para a epoxidação do OG.

A etapa seguinte foi seguida pelas misturas de óleo epoxidado metaacrilado (OGMC) e f TEGDMA adicionando-se nas misturas e os fotoiniciadores BAPO e TPO. Obteve-se então, diferentes proporções de mistura entre OGMC:TEGDMA contendo um conjunto de misturas com BAPO e outro com TPO em diferentes concentrações destes iniciadores. Para as proporções de TEGDMA e OGMC foram feitas nas proporções 20:80, 30:70, 40:60 respectivamente. Realizou-se testes de reologia e teste qualitativos de polimerização com as diferentes proporções acrescentadas de 0,5; 1; 1,5; 2% de BAPO e TPO.

Resultados

Analisando a síntese do OGMC percebemos que em ambos os processos obteve-se uma taxa de conversão de >99% analisado através do RMN-H. É possível observar o aparecimento das banda de hidrogênio vizinhos ao grupo epóxido (destacado em verde) e o desaparecimento do sinal múltiplo em 5,32 ppm associado aos hidrogênios vinílicos, comparando os espectros de OG e OGE, confirmando a reação de epoxidação. Depois de realizar a reação de metacrilatação é possível observar o desaparecimento dos hidrogênios vizinhos ao grupo epóxi e o aparecimento dos hidrogênios vinílicos do metacrilato (Figura 1).

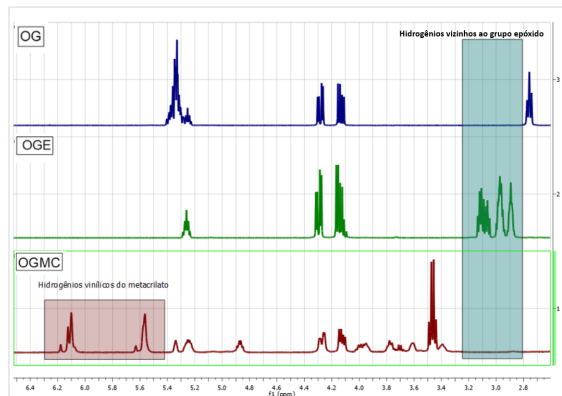


Figura 1: Espectro de RMN-H de OG, OGE e OGMC

A análise reológica foi realizada para medir a viscosidade das diferentes formulações de monômero de óleo acrílico e TEGDMA, seguindo a ISO 6721-10. Por fim, o resultado do teste de cura e da impressão 3D foram satisfatórios visualmente, e os testes físicos e análises químicas relacionadas à polimerização do material (conversão e cinética) com os corpos de prova.

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. Testes futuros serão feitos para caracterizar o material e a impressão.

Referências

- Prashnatha K; Pai VK, Sherigara BS; Prashanna Kumar S, Bull. Master. Sci., 24(2001), p. 535.
- Saurabh, T.; Patnaik, M.; Bhagt, S.L.; Renge, V.C. Epoxidation of vegetable oils: a review. International Journal of Advanced Engineering Technology, Vol. II, Outubro-Dezembro 2011.
- Alarcon RT, Gaglieri 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