

Síntese de óxido de grafeno para incorporação em compósito de resina fotossensível para manufatura aditiva (impressão 3D).

Lucca Sunao Inoue Otori (PIBIC/FA/UEM), Sandro Rogério Lautenschlager (Orientador), Alexandre Diório (Coorientador). E-mail: Ra112371@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologias, Maringá, PR.

Engenharias/ Tecnologia Química.

Palavras-chave: Materiais, Método de Hummers Modificado, Suspensão.

RESUMO

O grafeno e seus derivados são materiais que têm tido uma grande importância no mundo atual devido as suas boas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas além de sua capacidade de ser incorporado a outros materiais melhorando suas propriedades, como as resinas de impressão 3D, que permite a obtenção de estruturas tridimensionais de forma programável. Desta forma, o trabalho teve como objetivo a síntese do óxido de grafeno, sua caracterização para uma seguinte incorporação na resina utilizado na impressão 3D. O método utilizado para a síntese foi o método de Hummers modificado, em escala laboratorial. Já a incorporação na resina, foi feita com os métodos de agitação mecânica, de banho ultrassom e ao solubilizar o grafeno em água e adicionar esta solução à resina, encontrando esta última como a única capaz de suspender o grafeno por longos períodos de tempo. Desta forma, com o trabalho foi possível estudar a síntese além de encontrar um método eficaz para a realização do compósito resina óxido de grafeno.

INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva é uma técnica que tem tomado grandes destaque já que permite a produção de estruturas tridimensionais em microescala de forma programável além de bem eficiente e preciso, não gerando muitas perdas. Já o grafeno é um material, mais fino e forte conhecido o que faz dele de grande interesse em diversas áreas, desde energia, até aeroespacial e a de modificar outros materiais como a própria resina de impressão 3D, devido a sua alta versatilidade [Ban et al., 2019]. Desta forma, o trabalho em questão teve como objetivo a síntese do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado, sua caracterização para então incorporá-lo na resina de manufatura aditiva.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do óxido de grafeno foi feita pelo método de Hummer modificado [Kovtyukhova et al., 1999], que consiste em uma etapa de pré oxidação seguido por uma etapa de oxidação. Na primeira etapa, pesou-se 100 g de grafite em béquer,

adicionando 360 mL de ácido sulfúrico PA, mantendo o sistema em agitação mecânica. Logo, colocou-se 50 g de P_2O_5 . Por fim, levou-se o béquer a um banho maria 80 °C, adicionando cautelosamente 50 g de persulfato de potássio, mantendo a temperatura constante. O sistema então foi mantido em agitação durante 5 h. A suspensão foi lavada 4 vezes com água deionizada, com decantação overnight entre as lavagens e ao final o material foi seco a 50 °C por 12 h sendo chamada de grafeno pré oxidado.

Para a etapa de oxidação, partiu-se de 2 g deste grafeno pré oxidado, e 36 mL de ácido sulfúrico, mantendo o sistema sobre agitação mecânica. Após a homogeneização, adicionou-se 6 g de $KMnO_4$, com cuidado para a temperatura não ultrapassar de 40 °C, esperando 2 h após esta adição. Esta foi em seguida levada a um banho de gelo e adicionada 92 mL de água deionizada e após 2 h, mais 280 mL, novamente com o mesmo cuidado de temperatura. Posteriormente, adicionou-se 5 mL de peróxido de hidrogênio, esperando 30 min para então adicionar uma solução de HCL 10% para finalizar a reações. Novamente, a solução foi lavada e seca nas mesmas condições que a etapa anterior, obtendo o óxido de grafeno.

Para a caracterização, foi levado o óxido de grafeno gerado a análises de microscopia eletrônica de transmitância (MET), de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e de difração de raios X (DRX).

A fim da realização da suspensão do grafeno na resina, primeiramente partiu-se de uma concentração de 0,25% de GO na resina. Assim, levou a mistura a um agitador mecânico por 24 h, e verificou-se se a suspensão se mantinha depois de alguns dias. Depois fez-se um processo de banho ultrassom por 1 h para verificar o comportamento deste compósito. Logo, levou-se a mistura novamente ao banho ultrassom, mas desta vez por 30 min a cada 24 h, durante 5 dias. Este processo foi repetido, mas com concentração de 0,1%.

Por fim, diluiu-se 0,02 g de óxido de grafeno em 10 mL de água, adicionou-se 2 gotas de Triton, um agente tensoativo para evitar a separação de fase, levando a mistura ao banho ultrassom por 1 h. Em seguida, adicionou-se 20 g de resina a mistura, obtendo uma solução de concentração 0,1% de óxido de grafeno em relação à resina, que foi levado, posteriormente a um agitador mecânico por 24 h. Novamente, verificou-se o comportamento da suspensão com o tempo para verificar se houve decantação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a etapa de pré oxidação do método de Hummers chegou-se em uma solução com grafeno pré oxidado, apresentada na esquerda da **Figura 1**. Já na segunda etapa, chegou-se em uma solução, apresentada na direita da **Figura 1**, que se pode notar que já apresentava uma cor bem diferente do obtido na etapa anterior, com um aspecto dourado característica do material [Priyadharshini et al., 2023]:



Figura 1 – Soluções obtidas da síntese de óxido de grafeno.

Com as águas de lavagens desta síntese, pode-se fazer varreduras em um espectrofotômetro UV-Vis para conseguir encontrar o número ideal de lavagens e ter uma melhor compreensão de suas composições. O gráfico obtido está expresso na **Figura 2**.

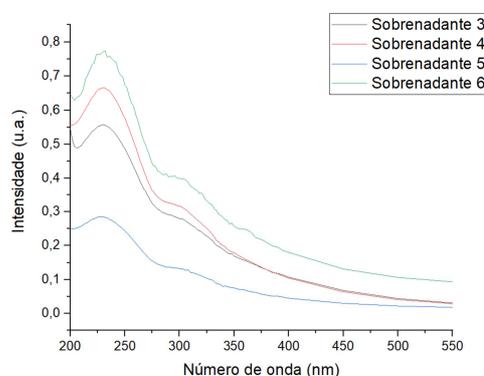


Figura 2 – Espectrofotometria UV-Vis do líquido sobrenadante proveniente da lavagem do óxido de grafeno.

Na **Figura 2**, houve picos evidentes em ~ 230 nm em ~ 304 nm, referentes às ligações aromáticas C-C e as ligações C=O, respectivamente [LAI et al., 2012]. Com isto, percebeu-se que houve perdas do óxido de grafeno nas lavagens. Ao se monitorar o pH das lavagens, foi obtido os valores de 1,70, 1,83, 1,94, 2,74, 3,39, 3,30, 3,80. A estabilidade do pH ocorreu na quinta lavagem sendo considerada o número ideal de lavagens.

Imagens do MEV mostram a irregularidade da superfície, com a presença de camadas sobrepostas, enquanto o DRX revelou um pico em $2\theta=11^\circ$ característico da oxidação do grafite [Priyadharshini et al., 2023], por fim, o espectro de FTIR, mostram a presença de grupos oxigenados e permanência de ligações C=C referentes aos picos 1041 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} respectivamente [Ban et al., 2012]. As três análises foram expressas na **Figura 3**:

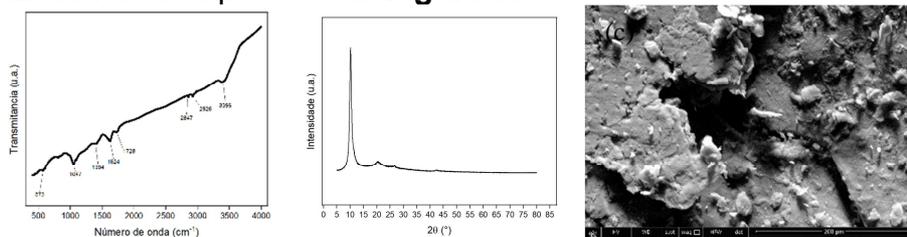


Figura 3 – Análises FTIR (a), DRX (b) e MEV (c) do óxido de grafeno obtido.

Para as incorporações do GO em resina de impressão 3D, somente o método final da solução em água teve sucesso, com os outros houve a decantação do material em apenas alguns dias, ou seja, só agitação mecânica não foi eficiente na suspensão do material na resina sendo obrigatório o uso do ultrassom.

CONCLUSÕES

Com o trabalho realizado, foi possível sintetizar o óxido de grafeno por meio do método de Hummers modificado, comprovado pelas análises feitas. No estudo, ainda se descobriu que o número de lavagens necessárias foram 5. Ainda, a suspensão da resina de manufatura aditiva foi sintetizada utilizando água, Triton e ultrassom. Desta forma, o estudo permitiu uma avaliação geral deste método de síntese e da capacidade dos derivados do grafeno de ser adicionada a outros materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Fundação Araucária pelo apoio financeiro do projeto, ao COMCAP pelas análises feitas.

REFERÊNCIAS

Kovtyukhova, N. I., [et al.]. (1999). Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite **Oxide Sheets and Polycations**. *Chemistry of Materials*, 11(3), 771–778. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm981085u>. Acesso: 15 mai 2023.

Lai, Q., [et al.]. (2012). Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. **AIP Advances**, 2(3). Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4747817>. Acesso: 15 mai 2023.

Priyadharshini, K., [et al.]. (2023). Green synthesis and application of graphene oxide extracted from Punica granatum. **Materials Today: Proceedings**. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2023.01.085>. Acesso: 25 ago 2023.

SMITH, A. T. [et al.]. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31–47, mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.NANOMS.2019.02.004>. Acesso: 25 ago 2023.

Ban, F. Y. ; Majid, S. R. ; Huang, N. M. ; & Lim, H. N. (2012). Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance. **International Journal of Electrochemical Science**, 7(5), 4345–4351. Disponível em: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7054345.pdf>. Acesso: 26 set 2023