



Métodos de incorporação de óxido de grafeno em membranas poliméricas

Palavras-Chave: Biomateriais, dip coating, drop casting, óxidos, policaprolactona, rotofiação.

Autores/as:

Victoria Cardoso da Silva UNICAMP

Melissa Alves Chierighini UNICAMP

Enrico Ferro Demarchi UNICAMP

Prof.ª Dr.ª Ana Luiza Cardoso Pereira (co-orientadora) UNICAMP

Prof.ª Dr.ª Laís Pellizzer Gabriel (orientadora) UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O desenvolvimento de materiais biodegradáveis vem sendo extensamente explorado e a policaprolactona (PCL), um polímero biodegradável, vem se destacando por possuir inúmeras aplicações e um baixo ponto de fusão (entre 59°C a 64°C), tendo um fácil processamento, baixo custo e excelentes propriedades mecânicas (ANDRADE, 2017; DOS; ALMEIDA, 2014).

Utilizando da rotofiação, técnica de processamento de polímeros e que garante uma alta taxa de produção, foram produzidas membranas de PCL para assim, ocorrer a incorporação do óxido de grafeno através de métodos drop casting e dip coating.

O óxido de grafeno utilizado vem sendo estudado na atualidade devido a algumas excelentes propriedades, entre elas a condutividade elétrica em sua forma reduzida (NEGRETI, 2016). Frente a essa qualidade, esse trabalho visa meios de incorporação deste na membrana polimérica gerada através do método de rotofiação, e análise da redução do material obtido.

METODOLOGIA:

A metodologia adotada durante o desenvolvimento do trabalho pode ser dividida em três etapas. A primeira consiste no preparo das soluções e processamento das membranas de policaprolactona (PCL), seguida do seccionamento das membranas obtidas e aplicação dos métodos de incorporação do óxido, este já diluído. Por fim, como última etapa, a determinação da condutividade elétrica das membranas em ambos os processos de incorporação. As etapas são melhor descritas a seguir.

PREPARO DAS SOLUÇÕES E PROCESSAMENTO DAS MEMBRANAS DE PCL:

A pós extensa pesquisa, diante dos métodos estudados e suas limitações fora adotada a rotofiação. O método se mostra eficiente para o processamento devido a alta produtividade, rapidez e segurança. Esta técnica utiliza da força centrífuga, em que um reservatório em alta rotação ejeta a solução polimérica do reservatório em um coletor (ANDRADE, 2017). Ao rotacionar este reservatório e lançar as soluções, fios são formados através dos orifícios presentes no reservatório e acumulados nas paredes do coletor, conforme visto no esquema da figura 1.

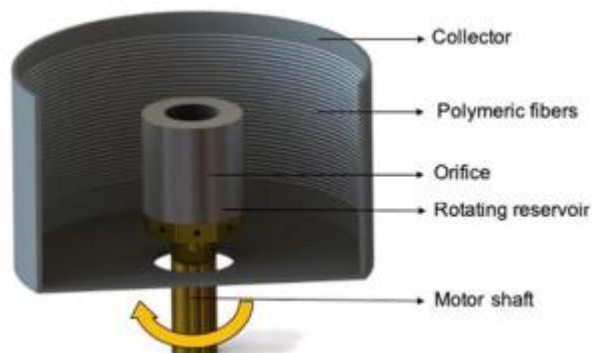


Figura 1 – Representação do equipamento de rotofiação.

Fonte: (RODRIGUES et al., 2020)

Utilizando o PCL em pellets (Figura 2), este fora preparado em solução de PCL/Clorofórmio de concentração 8% (massa/volume) e submetida a agitação por ultrassom por 2 horas. A solução obtida foi vertida no equipamento de rotofiação, com parâmetros iniciais de taxa de 1,0 mL/hora, 6000 rpm e reservatório composto de quatro orifícios e distância de 17cm. Podemos assim, observar as membranas obtidas através da rotofiação (Figura 3) e estas separadas para a próxima etapa, a incorporação de óxido de grafeno.



Figura 2: PCL antes da solubilização.

Fonte: Autoria própria (2021)



Figura 3: Membranas obtidas através do processo de rotofiação, já segmentadas.

Fonte: Autoria própria (2021)

INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO NAS MEMBRANAS E REDUÇÃO TÉRMICA:

Diferentes técnicas de deposição podem ser empregadas em filmes finos/espessos, e, através do estudo destes variados métodos de incorporação, foram estabelecidas duas formas de incorporação a serem analisadas pela pesquisa: o método dip coating e o método drop casting.

Pelo método de dip coating, ocorreu a imersão da membrana em óxido de grafeno diluído, obtendo uma maior uniformidade de deposição e, após deposição, foram seguidos os passos de secagem e redução da amostra (Exemplificados nas etapas 4 e 5 na figura 4). Esta última fase, a redução em hot plate, foi realizada com a amostra entre lâminas de microscópio, considerando-se diferentes temperaturas, em 200°C e 225°C, e intervalos de tempo, entre 5 minutos e 120 minutos para investigar os parâmetros que possibilitam a redução do óxido de grafeno incorporado.

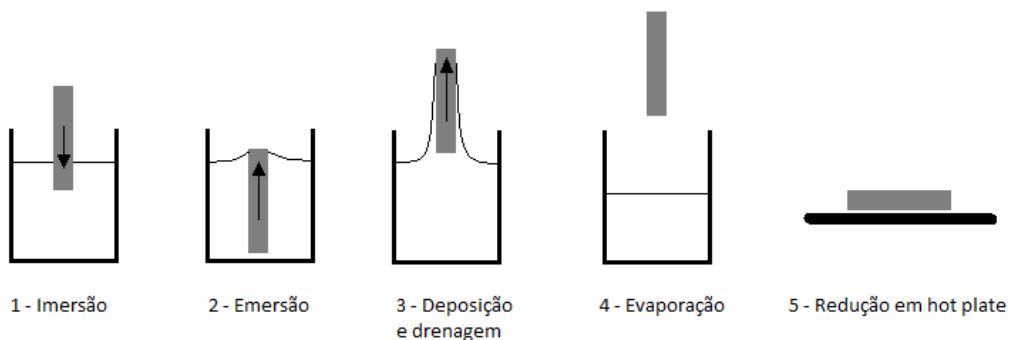


Figura 4 – Representação do método dip coating.

Fonte: Autoria própria

O segundo método utilizado, drop casting, consistiu basicamente na deposição do óxido de grafeno diluído nas membranas de PCL fabricadas e secagem, seguidas da mesma redução efetuada em hot plate, conforme representado na imagem 5.

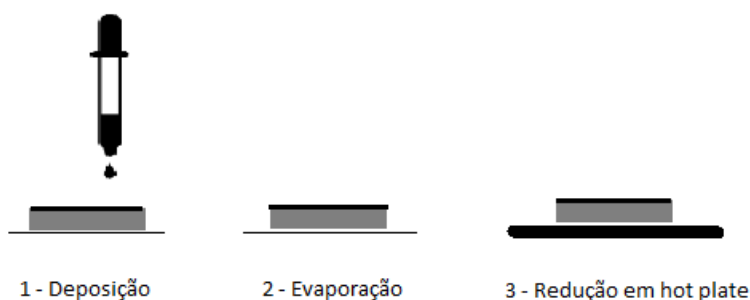


Figura 5 – Representação do método drop coating.

Fonte: Autoria própria

DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA AMOSTRA:

Após o período de redução em hot plate, foi então caracterizada a redução da amostra obtida, que consistiu na mensuração da condutividade elétrica através do método de quatro pontas, onde foram utilizados uma fonte de corrente de precisão (Keithley modelo 6220) e um multímetro digital (Keithley, modelo 2100).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Com relação a incorporação dos materiais, ambos os métodos foram efetivos no aspecto visual, sendo o óxido de grafeno incorporado ao polímero tanto em deposição (Figura 6) quanto em imersão (Figura 7), etapas estas anteriores à redução térmica.



Figura 6: PCL incorporado ao óxido de grafeno, pelo método *drop casting*.

Fonte: A autoria própria (2021)



Figura 7: PCL incorporado ao óxido de grafeno, pelo método *dip coating*.

Fonte: A autoria própria (2021)

Apesar de incorporada, a propriedade elétrica condutora do material só foi atingida após sua redução térmica em hot plate, o que podemos observar na análise de determinação da condutividade elétrica. Nesta etapa, o aumento da condutividade presente na membrana PCL incorporada ao óxido indica que houve a redução desta, com um decaimento considerável nas medidas de resistência feitas.

As medidas de resistência elétrica permitiram observar que os métodos empregados para incorporação e redução tiveram efetividade na redução do óxido de grafeno, tornando condutoras as membranas poliméricas incorporadas. Os dados de resistência mostrados na tabela a seguir são valores obtidos através do ajuste linear das curvas IV obtidas pelo método de quatro pontas para as amostras.

	Resistência	
	Antes da redução	Depois da redução
Drop Casting	1,4 M Ω	29 K Ω
Dip Coating	2,7 M Ω	8 K Ω

Tabela 1: Resistências obtidas através dos métodos drop casting e dip coating, antes e após redução.

Conforme visto na Tabela 1, a membrana incorporada pelo método de drop casting, em redução térmica de 225°C por 45 minutos, teve sua resistência reduzida de 1,4M Ω para 29 K Ω ,

enquanto o método de dip coating, em redução térmica de 225°C por 45 minutos, se mostrou ainda mais efetivo, com diminuição de 2,7 MΩ para 8 KΩ.

Podemos assim concluir que foi possível uma incorporação do óxido ao polímero. Antes da redução, as amostras produzidas por ambos os métodos, drop casting e dip coating, se mostraram isolantes, com resistência muito altas. Em análise, a redução térmica se mostrou efetiva em ambos os métodos, com destaque para a amostra produzida por dip coating.

BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, T. M. DE. A utilização de nanocompósitos a base de policaprolactona e nanohidroxiapatita obtidas por rotofiação para a reparação óssea. 2017.

DOS, R.; ALMEIDA, S. Eletrofiação em corrente alternada / corrente contínua de nanocompósitos de poli(caprolactona) com óxido de grafeno e nanotubos de carbono visando aplicações como biomateriais : Electrospinning for alternating current / direct current of nanocomposites of. [s.l.] [s.n.], 2014. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/265925>>. Acesso em: 30 okt. 2020.

NEGRETI, M. A. DE P. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO. *Journal of Visual Languages & Computing*, v. 11, n. 3, p. 287–301, 2016.

RODRIGUES, I. C. P. et al. Low-cost hybrid scaffolds based on polyurethane and gelatin. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 4, p. 7777–7785, 2020.