



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **BR 102016030162-9 A2**

(22) **Data do Depósito:** 21/12/2016

(43) **Data da Publicação:** 17/07/2018



\* B R 1 0 2 0 1 6 0 3 0 1 6 2 A

**(54) Título:** NANOCOMPÓSITO E PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO

**(51) Int. Cl.:** C08L 23/06; C08L 23/02; C08K 3/22; C08F 2/44; C08F 4/52; (...)

**(73) Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**(72) Inventor(es):** GRISELDA LIGIA BARRERA DE GALLAND; CARLOS PÉREZ BERGMANN; JULIAN PENKOV GESHEV; MUHAMMAD NISAR; JUAN RAUL QUIJADA ABARCA

**(57) Resumo:** A presente invenção descreve nanocompósitos de poliolefina com nanomateriais, em uma concretização, nanopartículas de ferro encapsuladas em nanotubos de carbono, conferindo propriedades magnéticas ao material. Os nanocompósitos são obtidos por polimerização in situ. A presente invenção se situa nos campos das engenharias e química.

FIGURAS

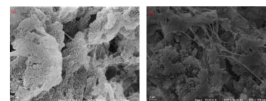


Figura 1

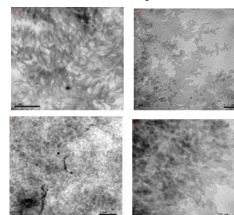


Figura 2

## **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

### NANOCOMPÓSITO E PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO

#### **[1] Campo da Invenção**

**[2]** A presente invenção descreve nanocompósitos de poliolefina com nanomateriais, em uma concretização, nanopartículas de ferro encapsuladas em nanotubos de carbono, conferindo propriedades magnéticas ao material. Os nanocompósitos são obtidos por polimerização *in situ*. A presente invenção se situa nos campos das engenharias e química.

#### **[3] Antecedentes da Invenção**

**[4]** A polimerização *in situ* de etileno (polimerização do etileno na presença da carga) já tem sido utilizada com outras cargas, inclusive com nanotubos de carbono (CNT), porém, não existem relatos na literatura do uso da carga e da tecnologia aqui apresentados.

**[5]** Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

**[6]** O documento patentário número KR2008061577, revela um nanocompósito utilizando como catalisador  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (bis-cyclopentadienyl zirconium dichloride),  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (bis-cyclopentadienyl titanium dichloride),  $\text{CpTiCl}_3$  (cyclopentadienyl titanium trichloride) ou  $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{TiCl}_3$  (penta methylcyclopentadienyl titanium trichloride). Foi utilizado nanotubo de carbono puro.

**[7]** O documento patentário US2016122497 revela um nanocompósito apresentando dispersão de nanocargas de grafeno junto com um catalisador metallocenico.

**[8]** Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da

presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

**[9]** Nos processos convencionais, na etapa de mistura no fundido, é necessário realizar primeiro a polimerização e logo misturar a carga com o polímero, o que aumenta o custo em energia, pois este processamento deve ser realizado a altas temperaturas (acima de 150°C) o que pode causar problemas de degradação do material.

**[10] Sumário da Invenção**

**[11]** Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir do uso de nanomateriais na polimerização *in situ* de poliolefinas, neste caso polietileno, mas pode ser utilizada qualquer poliolefina (Ex. polipropileno, copolímeros, etc.), para obter um termoplástico com propriedades magnéticas, utilizando como catalisador  $(nBuCp)_2ZrCl_2/MAO$ .

**[12]** O método utilizado para obter este material, que é a polimerização *in situ*, permite reduzir uma etapa de processamento, pois a carga é adicionada durante o processo de polimerização, obtendo-se já um nanocompósito.

**[13]** Outra vantagem é que a dispersão da carga é muito mais eficiente quando se mistura esta com o monômero, que é um gás. Outra vantagem é que neste processo se utiliza temperatura ambiente e se obtém altas atividades.

**[14]** Em um primeiro objeto, a presente invenção compreende pelo menos uma poliolefina e pelo menos um nanomaterial selecionado do grupo consistindo de nanopartícula de ferro encapsulada em nanotubo de carbono, oxido de grafeno reduzido ou combinação dos mesmos.

**[15]** Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção de nanocompósito que compreende, as etapas de dispersão de nanomaterial na olefina e polimerização *in situ* de olefina são em reator.

[16] Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados é a obtenção de um nanocompósito compreendendo poliolefina com nanomateriais.

[17] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

[18] **Breve Descrição das Figuras**

[19] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, são apresentadas as presentes figuras:

[20] A figura 1 mostra imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de nanocompósitos: com 0.9% e 2.5% CNT-Fe em Polietileno.

[21] A figura 2 mostra imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de nanocompósitos: (a) and (b) 2.5% CNTs-Fe em Polietileno; (c) e (d) 0.9 % CNTs-Fe em Polietileno.

[22] A figura 3 mostra curvas de magnetização a temperatura ambiente de (a) CNT-Fe carga em pó, (b) CNT-Fe 0.9% em PE, e (c) CNT-Fe 2.5% em PE. A linha solida na terceira curva corresponde a uma medida da mesma amostra realizada aproximadamente 6 meses após a primeira (quadrados).

[23] A figura 4 mostra curvas de Caloria termo-gravimétrica (TGA) do polietileno puro (PE) e dos nanocompósitos com 1,3, 2,8 e 6,0 de carga (RGO-CNT-Fe).

[24] A figura 5 mostra imagens de MET de CNT-Fe (A), RGO (B), e nanocompósitos de PE com 1,3 % (C, D e E), e 6,0 % (F, G e H) de RGO-CNT-Fe a diferentes magnificações.

[25] **Descrição Detalhada da Invenção**

**[26]** Foram desenvolvidos dois nanocompósitos, sendo um compreendendo poliolefina com nanopartículas de ferro encapsuladas em nanotubos de carbono, sendo obtidos nanocompósitos de polietileno (PE) magnéticos por polimerização *in situ*. O segundo nanocompósito compreende adicionalmente grafeno reduzido, conferindo ao produto propriedades elétricas e magnéticas.

**[27]** Este novo material, que mantém todas as excelentes propriedades do polietileno e adiciona a característica magnética, tem o potencial de ser utilizado numa variedade de aplicações onde poderia ser necessário um material magnético flexível com boa processabilidade.

**[28]** Estes materiais multifuncionais podem ter aplicações como sensores na medicina, podem ser utilizados em dispositivos eletrônicos, células solares, sensores magnéticos, absorvedores de micro-ondas e por sua resistência e leveza podem ser interessantes para as indústrias automotiva e aeroespacial.

**[29]** Em um primeiro objeto, a presente invenção compreende pelo menos uma poliolefina e nanopartícula de ferro encapsulada em nanotubo de carbono.

**[30]** Em uma concretização, compreende adicionalmente óxido de grafeno reduzido.

**[31]** Em uma concretização, a poliolefina é polietileno.

**[32]** Em uma concretização, o nanomaterial é na proporção de 0,9 a 6,0% em peso.

**[33]** Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção de nanocompósito que compreende, as etapas de dispersão de nanomaterial na olefina e polimerização *in situ* de olefina são em reator.

**[34]** Em uma concretização, a polimerização compreende catalisador metalocênico ((nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>).

[35] Em uma concretização, a polimerização compreende adicionalmente cocatalisador metilaluminoxano.

[36] Em uma concretização, a polimerização ocorre em reator em uma faixa de 25 a 70°C na pressão de olefina de 3 bar por uma faixa de tempo de 0,5h a 1h.

[37] Em uma concretização, o processo compreende tolueno como solvente.

[38] Este novo material, que mantém todas as excelentes propriedades do polietileno e adiciona a característica magnética, tem o potencial de ser utilizado numa variedade de aplicações onde poderia ser necessário um material magnético flexível com boa processabilidade.

[39] Também utiliza os nanotubos de carbono com ferro em pequenas quantidades (aproximadamente 1%) o que já é suficiente para obter propriedades magnéticas junto com óxido de grafeno reduzido para obter também propriedades elétricas.

[40] As propriedades elétricas foram atingidas adicionando o óxido de grafeno reduzido, transformando o PE em um semicondutor. Este material apresenta potencial para ser usado em uma variedade de aplicações, onde pode ser necessário um material magnético e elétrico flexível com boa processabilidade.

[41] **Exemplos - Concretizações**

[42] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

[43] **Exemplo I – Nanocompósito de poliolefina com nanopartículas de ferro encapsuladas em nanotubos de carbono**

[44] Os nanotubos de carbono (CNT) foram sintetizados pelo método de deposição química de vapor utilizando ferroceno como o precursor e catalisador e sílica (SiO<sub>2</sub>) como suporte. Os nanotubos de carbono obtidos a

750° C, apresentaram nanopartículas de ferro encapsuladas nos mesmos. A tecnologia para a obtenção deste nanotubos com ferro encapsulado já foi descrita nos seguintes artigos: a) A. G. Osorio, C. P. Bergmann, Appl. Surf. Sci. 264(2013) 794–800; b) A. G. Osorio, L.G. Pereira, J. B. M. Cunha da, C. P. Bergmann, Mater. Res. Bull.48 (2013) 4168–4173.

**[45]** Foi desenvolvida a dispersão destes nanotubos com ferro em uma matriz polimérica de polietileno. A dispersão dos nanotubos foi realizada em reator, por polimerização *in situ* de etileno usando um catalisador metalocênico ((nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>) e metilaluminoxano como cocatalisador. O solvente utilizado foi tolueno e a polimerização aconteceu a 25° C na pressão de etileno de 3 bar durante 0,5 h. O nanotubos de carbono com ferro encapsulado (CNT-Fe) foram bem dispersos na matriz de polietileno, tal como evidenciado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (figura 1) e de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (figura 2).

**[46]** A natureza diamagnética da matriz de polietileno foi transformada em ferromagnética com a presença de nanopartículas magnéticas, mesmo para uma concentração muito baixa de carga de 0,9% em peso como pode ser visto nas curvas de magnetização a temperatura ambiente (figura 3) que mostram uma marcada histerese.

**[47]** Como pode ser notado, o material não é desmagnetizado com o tempo, pois foi realizada uma medida da mesma amostra após 6 meses e a curva se manteve a mesma.

**[48]** As propriedades térmicas mostraram que a matriz polimérica não alterou significativamente as suas propriedades, pois manteve a sua temperatura de fusão em 139° C e de cristalização em 113° C.

**[49]** Exemplo II – Nanocompósito de poliolefina com oxido de grafeno reduzido (RGO e nanopartículas de ferro encapsuladas em nanotubos de carbono

**[50]** Foram preparados novos nanocompósitos de polietileno (PE) usando uma carga composta de oxido de grafeno reduzido (RGO) e nanotubos

de carbono com ferro encapsulado (CNT-Fe). Os nanocompósitos foram sintetizados por polimerização *in situ* de etileno usando como catalisador um metalloceno comercial (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> suportado sobre a carga composta, e cocatalisador metilaluminoxano. Foram obtidos nanocompósitos PE/RGO-CNT-Fe com cargas de 1,3-6,0% em peso. As propriedades térmicas, estudadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termo-gravimétrico (TGA) (figura 4), mostraram um aumento da estabilidade térmica com o aumento da quantidade de carga.

**[51]** As microscopias eletrônicas de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) mostraram que a carga está dispersa homogeneamente na matriz e também foi detectado que os nanotubos com (CNT-Fe) se encontram de forma isolada entre as nano lâminas de grafeno (RGO), como pode ser observado na Figura 5.

**[52]** A quantidade de Fe foi determinada por absorção atômica, que mostrou que a quantidade de Fe nos CNTs foi de 26,9% em peso e nos nanocompósitos de 0,04-0,06% em peso.

**[53]** As propriedades elétricas foram estudadas pelo método de duas pontas o que mostrou que os nanocompósitos apresentam propriedades de semicondutores com condutividades de  $4,99 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  com carga de 2,8% em peso e  $7,29 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  com carga de 6,0% em peso. As propriedades magnéticas foram obtidas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante, que mostrou valores muito elevados coercividade de 890-980 Oe.

**[54]** Os valores bastante elevados coercividade (~ 1.000 OE) aqui obtidos devem ser atribuídos a duas técnicas que foram empregadas, a saber: 1) o encapsulamento de Fe nos CNTs, que protege as nanopartículas de ferro da oxidação e agregação; e 2) o método de polimerização *in situ*, que permite uma dispersão uniforme de nanotubos de carbono na matriz do polímero e evita interações dipolares, que tendem a estabilizar o estado desmagnetizado.



### Reivindicações

1. Nanocompósito **caracterizado** por compreender:
  - pelo menos uma poliolefina; e
  - nanopartícula de ferro encapsulada em nanotubo de carbono.
2. Nanocompósito de acordo com reivindicação 1, **caracterizado** por compreender adicionalmente óxido de grafeno reduzido.
3. Nanocompósito de acordo com reivindicação 1, **caracterizado** pela poliolefina ser polietileno.
4. Nanocompósito, de acordo com reivindicação 1, **caracterizado** pelo nanomaterial ser na proporção de 0,9 a 6,0% em peso.
5. Processo de obtenção de nanocompósito conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** por compreender as etapas de dispersão de nanomaterial na olefina e polimerização *in situ* de olefina em reator.
6. Processo de obtenção de nanocompósito de acordo com reivindicação 5, **caracterizado** pela polimerização compreender catalisador metallocênico ((nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>).
7. Processo de obtenção de nanocompósito de acordo com reivindicação 5, **caracterizado** pela polimerização compreender adicionalmente cocatalisador metilaluminoxano.
8. Processo de obtenção de nanocompósito de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, **caracterizado** pela polimerização ocorrer em reator a em uma faixa de 25 a 70°C na pressão de olefina de 3 bar por uma faixa de tempo de 0,5h a 1h.
9. Processo de obtenção de nanocompósito de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 8, **caracterizado** por compreender tolueno como solvente.

## FIGURAS

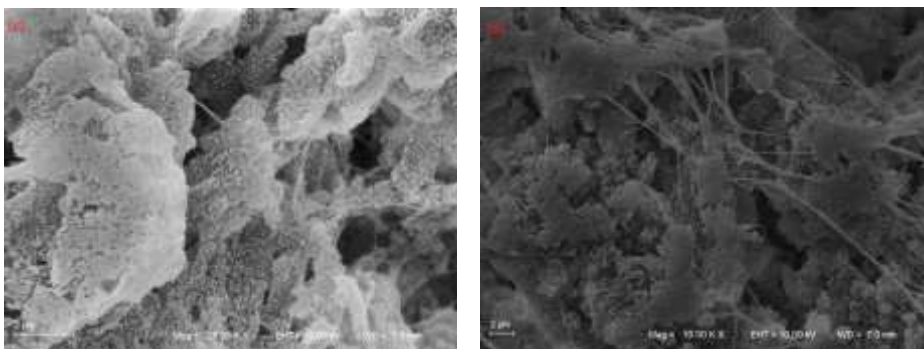


Figura 1

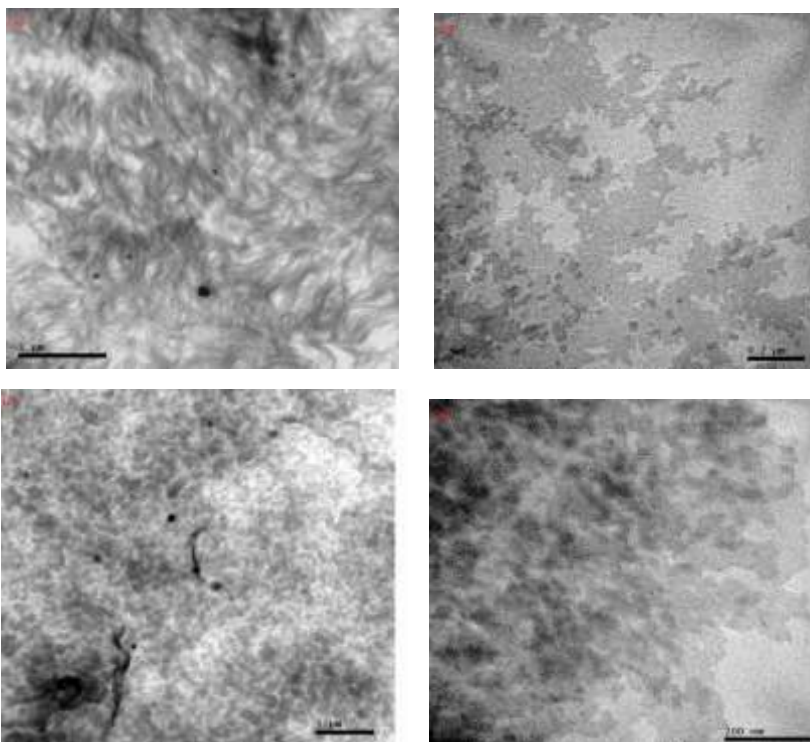


Figura 2

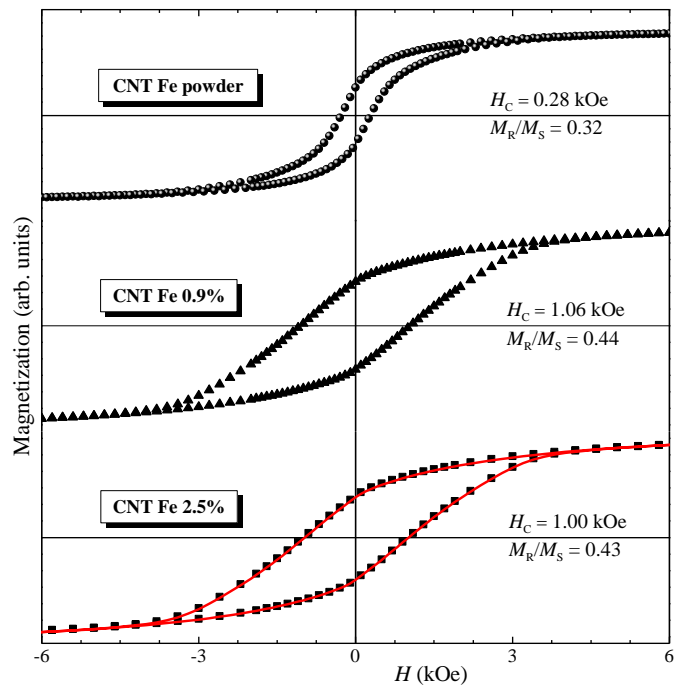


Figura 3

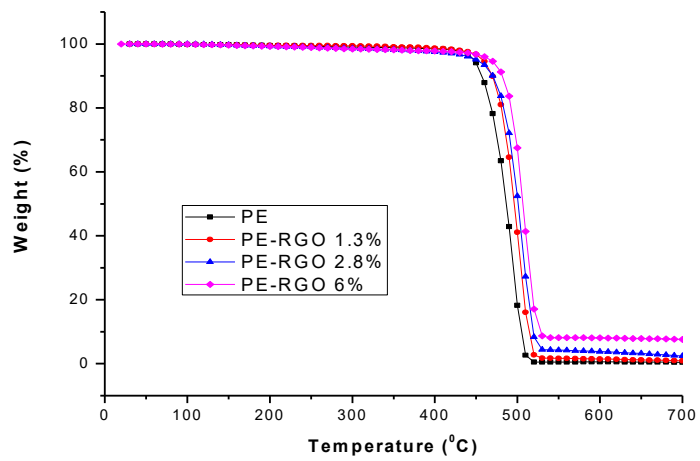


Figura 4

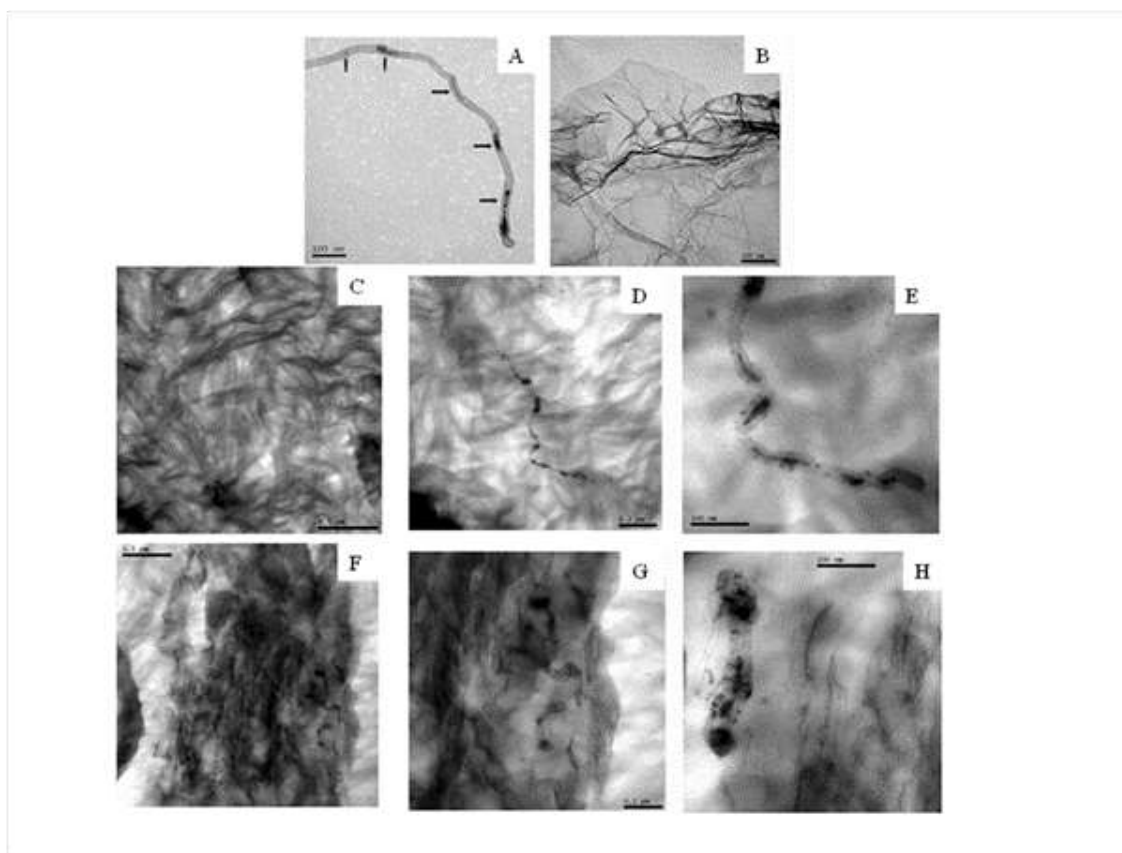


Figura 5

**Resumo****NANOCOMPÓSITO E PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO**

A presente invenção descreve nanocompósitos de poliolefina com nanomateriais, em uma concretização, nanopartículas de ferro encapsuladas em nanotubos de carbono, conferindo propriedades magnéticas ao material. Os nanocompósitos são obtidos por polimerização *in situ*. A presente invenção se situa nos campos das engenharias e química.