



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102018017021-0 A2



(22) Data do Depósito: 20/08/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 10/03/2020

(54) **Título:** NANOCOMPÓSITO COMPREENDENDO POLIETILENO E UMA CARGA NANOMÉTRICA COMPOSTA POR CARBONO ATIVADO COM NÍQUEL, PROCESSO PARA OBTENÇÃO E USO DO MESMO

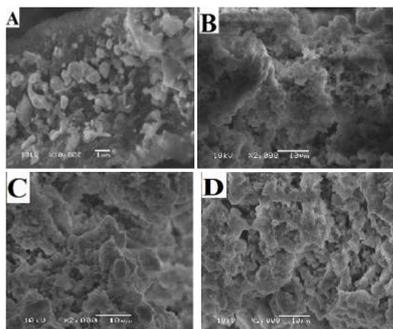
(51) **Int. Cl.:** C08K 3/01; C08K 3/08; C01B 32/05; C01B 32/30; C01B 32/348; (...).

(52) **CPC:** C08K 3/01; C08K 3/08; C08K 2003/0862; C01B 32/05; C01B 32/30; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** GRISELDA LIGIA BARRERA DE GALLAND; EDER CLAUDIO LIMA; JULIAN PENKOV GESHEV; MUHAMMAD NISAR.

(57) **Resumo:** A presente invenção descreve a síntese de nanocompósitos de polietileno por polimerização in situ utilizando como carga carbono ativado com níquel, que conferiram ao material propriedades magnéticas. As cargas foram obtidas a partir da pirólise da biomassa ativada com níquel. A presença do níquel mesmo em pequenos teores como 0,3% em peso confere ao material propriedades magnéticas. As propriedades mecânicas e térmicas do polímero aumentam com o aumento da carga.



### **Relatório Descritivo**

NANOCOMPÓSITO COMPREENDENDO POLIETILENO E UMA CARGA NANOMÉTRICA COMPOSTA POR CARBONO ATIVADO COM NÍQUEL, PROCESSO PARA OBTENÇÃO E USO DO MESMO

#### **Campo da Invenção**

**[0001]** A presente invenção descreve a síntese e obtenção de nanocompósitos de polietileno por polimerização *in situ* utilizando como carga carbono ativado com níquel. Especificamente, a invenção se situa nos campos da Química, Física, Ciência e Engenharia de Materiais.

#### **Antecedentes da Invenção**

**[0002]** Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados 3 documentos que utilizam a polimerização *in situ* de etileno duas com nanotubos de carbono (CNT) e uma com nanocarga de Níquel/ferrite.

**[0003]** O documento KR2008061577-A publicado em 03 de Julho de 2008. Descreve um processo de polimerização *in situ* de etileno fazendo uso de catalisadores do tipo  $Cp_2ZrCl_2$  (bis-ciclopentadienil dicloro zircônio) ou  $Cp_2TiCl_2$  (bis-ciclopentadienil dicloro titânio) ou  $CpTiCl_3$  (ciclopentadienil tricloro titânio) ou  $(Me_5Cp)TiCl_3$  (penta metilciclopentadienil tricloro titânio), e nanotubos de carbono puro. Enquanto na presente invenção, é utilizado carbono amorfo ativado com níquel, o que confere propriedades magnéticas ao polímero.

**[0004]** O documento KR2013034252-A publicado em 05 de abril de 2013 e KR1321158-B1 publicado em 23 de outubro de 2013. Descrevem a utilização de catalisadores metalocênicos na polimerização de etileno e nanotubos de carbono para melhorar as propriedades mecânicas e obtiveram propriedades de eletrocondutividade. Diferentemente dos resultados obtidos na presente invenção, na qual não obtivemos propriedades elétricas com o carbono ativado com níquel, e sim, propriedades magnéticas.

**[0005]** O documento CN104785223, publicado em 22 de julho de 2015, descreve a obtenção de um nanocomposto de polipirrol em que os inventores dispersam uma carga com níquel e  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Nesse estudo foram utilizados monômeros de pirrol misturados com nanopartículas de ferrita e de níquel, o cloreto férrico foi utilizado como agente oxidante, uma solução mista de etanol e água foi usada como meio e a mistura foi submetida à polimerização oxidativa ultrassônica na presença de um surfactante para a obtenção do material nanocomposto. Diferentemente do proposto pela presente invenção, em que foram polimerizados monômeros de etileno usando um catalisador metalocênico na presença de cargas de carbono ativado com níquel proveniente da pirólise de biomassa.

**[0006]** 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.

**[0007]** Verifica-se a necessidade de invenções como a presente, uma vez que utiliza produtos provenientes de rejeito como é a biomassa para obter um produto de alto valor agregado como seria o polietileno com propriedades magnéticas e melhora de suas propriedades mecânicas e térmicas.

### **Sumário da Invenção**

**[0008]** Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir de um novo material composto de polietileno e de uma carga nanométrica composta por carbono (proveniente de rejeito) e níquel que apresenta propriedades térmicas e mecânicas melhoradas, em relação ao polietileno do estado da técnica. Além disso, a invenção atribui uma nova propriedade ao polietileno do estado da técnica que é a propriedade magnética à temperatura ambiente.

**[0009]** O invento apresenta uma boa alternativa para processos convencionais, pois o método utilizado para obter este material é a polimerização *in situ*, que

permite reduzir uma etapa de processamento, pois a carga é colocada durante o processo de polimerização, obtendo-se já um nanocompósito. No método de mistura do estado da técnica é necessário fazer a polimerização primeiro e logo misturar a carga com o polímero o que aumenta o custo em energia, pois este processamento deve ser realizado em altas temperaturas (acima de 150°C) o que pode vir a gerar problemas de degradação do material. 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 é realizado à temperatura ambiente e se obtém altas atividades. Outra vantagem é que o material apresenta propriedades magnéticas à temperatura ambiente. A carga que melhora as propriedades térmicas, mecânicas e adiciona a magnética proveem da biomassa.

**[0010]** Em um primeiro objeto a presente invenção revela nanocompósitos compreendendo polietileno e uma carga nanométrica composta por carbono ativado com níquel (Ni-C).

**[0011]** Em um segundo objeto a presente invenção revela um processo para obtenção de nanocompósitos que compreende o método da polimerização *in situ* pelas seguintes etapas:

- Obtenção do carbono ativado com níquel;
- Polimerização *in situ* do carbono ativado com níquel em polietileno.

**[0012]** Em um terceiro objeto a invenção revela um uso para o nanocompósito, sendo ele aplicação do nanocompósito onde seja necessário um material magnético flexível.

**[0013]** Este novo material, além de manter todas as excelentes propriedades do polietileno e adicionar a característica magnética, tem o potencial de ser utilizado numa variedade de aplicações onde poderia ser necessário um material magnético flexível com boa processabilidade.

**[0014]** Estes materiais multifuncionais podem ter aplicações como sensores na medicina, podem ser utilizados em sensores magnéticos, absorvedores de micro-ondas e por sua resistência e leveza podem ser interessantes para as

indústrias automotiva e aeroespacial.

**[0015]** Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

### **Breve Descrição das Figuras**

**[0016]** Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, são apresentadas as presentes figuras:

**[0017]** A figura 1 apresenta imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Ni-C (A) e (B), (C), (D) nanocompositos PE / Ni-C 1%, 2,5% e 5%, respectivamente.

**[0018]** A figura 2 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de Ni-C (A) e nanocompósito de Polietileno/Ni-C 1%(B) e 5% (C).

**[0019]** A figura 3 apresenta as Curvas de magnetização a temperatura ambiente dos nanocompositos PE-Ni-C com diferentes teores de carga Ni-C. A inserção representa a saturação remanescente normalizada, MR/MS (acima, esquerda) e coercividade HC (embaixo, direita).

**[0020]** A figura 4 apresenta (A) Curvas de tensão x deformação do PE puro e os seus nanocompositos e (B) Elongação na ruptura em função do aumento do teor de carga.

### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[0021]** A presente invenção descreve um novo nanocompósito magnético de polietileno/Ni-C que foi obtido através da polimerização *in situ* de etileno utilizando como catalisador  $(nBuCp)_2ZrCl_2/MAO$ .

**[0022]** Os valores bastante elevados coercividade (~ 40 Oe) aqui obtidos devem ser atribuídos a técnicas que foram empregadas, a saber: o método de polimerização *in situ*, que permite uma dispersão uniforme de Ni-C na matriz do polímero e evita interações dipolares, que tendem a estabilizar o estado desmagnetizado.

**[0023]** Em um primeiro objeto a presente invenção revela nanocompósitos

compreendendo polietileno e uma carga nanométrica composta por carbono ativado com níquel (Ni-C).

**[0024]** Em uma concretização o nanocompósito apresenta as proporções de Polietileno/Ni-C de 0,3% a 8,5% em peso.

**[0025]** Em um segundo objeto a presente invenção revela um processo para obtenção de nanocompósitos que compreende as seguintes etapas:

- Obtenção do carbono ativado com níquel;
- Polimerização *in situ* do carbono ativado com níquel em polietileno.

**[0026]** Em uma concretização do processo o carbono da primeira etapa é proveniente da serragem da indústria moveleira.

**[0027]** Em uma concretização a preparação do carbono ativado com níquel ocorre da seguinte forma: dissolveu-se 50,0-75,0 g de sal de cloreto de níquel (II) em 50,0 mL de água deionizada, após foram adicionados 50,0 g de biomassa seca (moída a diâmetro <300 µm, composta de cerca de 98% de celulose, hemicelulose, lignina e pectina) à solução e misturadas continuamente a aproximadamente 80°C por 120 minutos para superar a recalcitrância natural da estrutura da biomassa lignocelulósica, bem como para assegurar uma alta interação entre os íons de níquel e o material lignocelulósico. As proporções de massa de impregnação de sal/biomassa de metal foram de 1:1 (p/p). Após a mistura, a pasta foi seca no forno a 90°C durante 12 h. A pirólise da serragem seca impregnada com níquel foi realizada em um reator de quartzo, sob atmosfera de nitrogênio (150 mL min<sup>-1</sup>). O reator de quartzo foi colocado num forno convencional e aquecido da temperatura ambiente a 700°C a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>. Após atingir a temperatura final, o sistema permaneceu nessa temperatura por mais 1 h. Após finalizar a pirólise, o forno foi desligado, porém o fluxo de N<sub>2</sub> foi diminuído a 60 mL min<sup>-1</sup> até temperatura inferior a 200°C, e a partir dessa temperatura interrompe-se por completo a vazão do gás inerte. O material final foi lavado e seco a 105 ° C durante 24 h e armazenado para a preparação do nanocompósito de polímero

**[0028]** Em outra concretização do processo, polimerização *in situ* compreender

as seguintes etapas:

a) dispersão do carbono ativado com níquel em 10 ml de solvente e 15% em peso de Ni-C de cocatalizador por 30 min em um schlenk sob atmosfera inerte;

b) introduzir 100ml de um solvente, cocatalizador, o produto da etapa a) catalisador e etileno, essa ordem, em um reator, equipado com agitação mecânica, temperatura e pressão controlada e atmosfera inerte;

c) o produto obtido na etapa b) é lavado com 10 volume% de HCl em solução de etanol e seco até peso constante.

**[0029]** Em uma concretização do processo o cocatalizador é o metilaluminoxano (MAO) e está em uma quantidade de cocatalizador/catalizador=1000, o catalisador é  $(nBuCp)_2ZrCl_2$ , e está em uma quantidade de  $5 \times 10^{-6}$  mol e o solvente é 100ml de tolueno.

**[0030]** Em outra concretização o processo é realizado a 25°C e 3 bar de pressão de etileno durante 0,5h.

**[0031]** Em um quarto objeto a invenção revela um uso para o nanocompósito, sendo ele a aplicação do nanocompósito onde seja necessário um material magnético flexível.

**[0032]** Em uma concretização da invenção é revelado que este uso pode compreender a área médica, automobilística e aeroespacial, como em sensores magnéticos por exemplo.

**[0033]** Esta invenção tem caráter ecológico, pois utiliza uma carga proveniente da biomassa, neste caso proveniente da serragem da madeira, mas que pode provenir de qualquer outro rejeito orgânico para obter carbono amorfo.

**[0034]** Este carbono foi ativado com níquel para conferir a esta carga propriedades magnéticas. A carga assim obtida foi utilizada para obter nanocompósitos de polietileno com propriedades magnéticas através da polimerização *in situ* de etileno.

**[0035]** A polimerização *in situ* de etileno (significa 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 desta carga (Ni-C) com esta tecnologia.

### **Exemplo - Concretizações**

**[0036]** 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.

**[0037]** A serragem Sapelli foi utilizada como precursor para a preparação dos carbonos ativados compostos com níquel (II). Para a preparação, dissolveu-se 50,0-75,0 g de sal de cloreto de níquel (II) em 50,0 mL de água deionizada, após foram adicionados 50,0 g de biomassa seca (moída a diâmetro <300 µm, composta de cerca de 98% de celulose, hemicelulose, lignina e pectina) à solução e misturadas continuamente a aproximadamente 80°C por 120 minutos para superar a recalcitrância natural da estrutura da biomassa lignocelulósica, bem como para assegurar uma alta interação entre os íons de níquel e o material lignocelulósico.

**[0038]** As proporções de massa de impregnação de sal/biomassa de metal foram de 1:1 (p/p). Após a mistura, a pasta foi seca no forno a 90°C durante 12 h. A pirólise da serragem seca impregnada com níquel foi realizada em um reator de quartzo, sob atmosfera de nitrogênio (150 mL min<sup>-1</sup>). O reator de quartzo foi colocado num forno convencional e aquecido da temperatura ambiente a 700°C a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>. Após atingir a temperatura final, o sistema permaneceu nessa temperatura por mais 1 h. Após finalizar a pirólise, o forno foi desligado, porém o fluxo de N<sub>2</sub> foi diminuído a 60 mL min<sup>-1</sup> até temperatura inferior a 200°C, e a partir dessa temperatura interrompe-se por completo a vazão do gás inerte. O material final foi lavado e seco a 105 ° C durante 24 h e armazenado para a preparação do nanocompósito de polímero.

**[0039]** O conceito novo da presente invenção é a dispersão destes carbonos ativados em uma matriz polimérica de polietileno.

**[0040]** A dispersão dos carbonos ativados foi realizada em reator, por

polimerização *in situ* de etileno usando  $5 \times 10^{-6}$  mol de um catalisador metalocênico ( $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ ) e metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador em uma razão de Al/Zr (cocatalisador/catalisador) igual a 1000. O MAO utilizado estava em solução de tolueno (4,6 g de Al em 100ml de solução). Primeiramente se trata de uma dispersão de carbonos ativados em 10 ml de tolueno com 15% em peso de MAO, com respeito aos carbonos ativados, em um Schlenk sob atmosfera inerte. A ordem de adição dos reagentes no reator de 300 ml equipado com agitação mecânica foi a seguinte: Tolueno (100 ml), MAO (Al/Zr=1000), carbonos ativados com níquel (Ni-C, quantidades descritas na tabela 1) suspensos em tolueno e MAO 15% em peso de Ni-C, catalisador ( $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ ) ( $5 \times 10^{-6}$  mol) e etileno (3 bar). A polimerização aconteceu a 25° C na pressão de etileno de 3 bar durante 0,5 h. O produto obtido é lavado com 10 volume% de HCl em solução de etanol e seco até peso constante.

**[0041]** A presença do níquel mesmo em pequenos teores como 0,3% em peso confere ao material propriedades magnéticas. As propriedades mecânicas e térmicas do polímero aumentam com o aumento da carga.

**[0042]** Em uma concretização foi realizado o procedimento de dispersão dos carbonos ativados na matriz de polietileno como descrito acima. A dispersão dos carbonos ativados na matriz de polietileno foi positivamente evidenciada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figuras 1 e 2).

**[0043]** A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostra a morfologia das partículas de carbono ativado (A e B) e as figuras C e D mostram os nanocompósitos. Estas últimas figuras mostram como as partículas de carbono ativado foram recobertas pelo polímero mostrando uma morfologia bastante similar às partículas que recobrem. Pode-se notar uma homogeneidade neste recobrimento. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostra as amostras na ordem de 1 micrometro, mostrando a morfologia das partículas de carbono ativado (A) e o aspecto dos nanocompósitos com 1% (B) e 5% (C) de

partículas de carbono ativado com níquel. As manchas pretas indicam a presença de níquel que pode se ver está uniformemente distribuído na matriz polimérica sem a presença de aglomerados de partículas.

**[0044]** Em uma segunda concretização a natureza diamagnética da matriz de polietileno foi transformada em ferromagnética com a presença de nanopartículas magnéticas de níquel, mesmo para uma concentração muito baixa de carga de 0,3% em peso como pode ser visto nas curvas de magnetização a temperatura ambiente que mostram uma marcada histerese (Figura 3).

**[0045]** Ainda nessa mesma concretização foi possível observar que as propriedades mecânicas também melhoraram, uma vez que foi observado um aumento no módulo de Young de 70 (Mpa) usando 5% em peso de Ni-C e um aumento de 112 (MPa) usando 8.5% em peso. Porém, com o aumento da concentração de Ni-C, foi evidenciado uma diminuição do alongamento (Figura 4 (A) e (B)).

**[0046]** A tabela 1 evidencia as atividades catalíticas e propriedades térmicas dos nanocompósitos PE-Ni-C.

**Tabela 1**

Amostras	Carga <sup>a</sup> (%)	Atividade Catalítica <sup>b</sup>	$T_c$ ( <sup>o</sup> C)	$T_m$ ( <sup>o</sup> C)	$X_c$ (%)	$T_{onset}$ ( <sup>o</sup> C)	$T_{max}$ ( <sup>o</sup> C)
PE	0	1428	119	132	47	433	474
PE-Ni-C <sub>1</sub>	0.3	1616	119	133	48	440	479
PE-Ni-C <sub>2</sub>	1.0	1344	119	134	42	425	468
PE-Ni-C <sub>3</sub>	1.4	1680	118	134	40	418	452
PE-Ni-C <sub>4</sub>	2.5	1504	119	135	42	458	479
PE-Ni-C <sub>5</sub>	5.0	1294	123	136	43	456	481
PE-Ni-C <sub>6</sub>	8.5	1323	122	137	42	454	481

<sup>a</sup>Carga = Ni-C, <sup>b</sup>KgPE.[Zr]<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>,

$T_c$  = Temperatura de cristalização;  $T_m$  = Temperatura de fusão;  $X_c$  = cristalinidade;  $T_{onset}$  = Temperatura inicial de degradação;  $T_{max}$  = Temperatura máxima de degradação

b refere-se a atividade catalítica que é expressa em Kg de polímero (PE)/ mol de Zr x hora da reação (0,5 h) e pressão de polietileno (3 bar).

**[0047]** As propriedades térmicas mostraram uma melhora na estabilidade

térmica do PE já que a matriz polimérica alterou as suas propriedades, pois aumentou a sua temperatura de fusão 5°C e de cristalização 3° C e a temperatura de degradação inicial aumentou 25 °C.

**[0048]** Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

### Reivindicações

1. Nanocompósito **caracterizado** por compreender polietileno e uma carga nanométrica composta por carbono ativado com níquel (Ni-C).
2. Nanocompósito de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela proporção Polietileno/Ni-C ser de 0,3% a 8,5% em peso.
3. Processo para obtenção de nanocompósito conforme definido na reivindicação 1 a 2 **caracterizado** por compreender as seguintes etapas:
  - Obtenção do carbono ativado com níquel;
  - Polimerização *in situ* do carbono ativado com níquel em polietileno.
4. Processo de acordo com a reivindicação 3 **caracterizado** pelo carbono da primeira etapa ser proveniente da serragem da indústria moveleira.
5. Processo de acordo com a reivindicação 3 **caracterizado** pela polimerização *in situ* compreender as seguintes etapas:
  - a) dispersão do carbono ativado com níquel em 10 ml de solvente e 15% em peso de Ni-C de cocatalizador por 30 min em um schlenk sob atmosfera inerte;
  - b) introduzir 100ml de um solvente, cocatalizador, o produto da etapa a) catalisador e etileno, essa ordem, em um reator, equipado com agitação mecânica, temperatura e pressão controlada e atmosfera inerte;
  - c) o produto obtido na etapa b) é lavado com 10 volume% de HCl em solução de etanol e seco até peso constante.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo cocatalisador ser metilaluminoxano (MAO) e estar em uma quantidade de cocatalizador/catalizador=1000, o catalisador ser  $(nBuCp)_2ZrCl_2$ , em uma quantidade de  $5 \times 10^{-6}$  mol e pelo solvente ser 100ml de tolueno.
7. Processo de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pela etapa b) ser realizada a 25°C e 3 bar de pressão de etileno durante 0,5h.
8. Uso do nanocompósito conforme definido na reivindicação 1 a 2, caracterizado pelo material ser aplicado como um material magnético flexível

na área médica, automobilística ou aeroespacial.

9. Uso do nanocompósito conforme definido na reivindicação 8, **caracterizado** por ser em sensores magnéticos.

**FIGURAS**

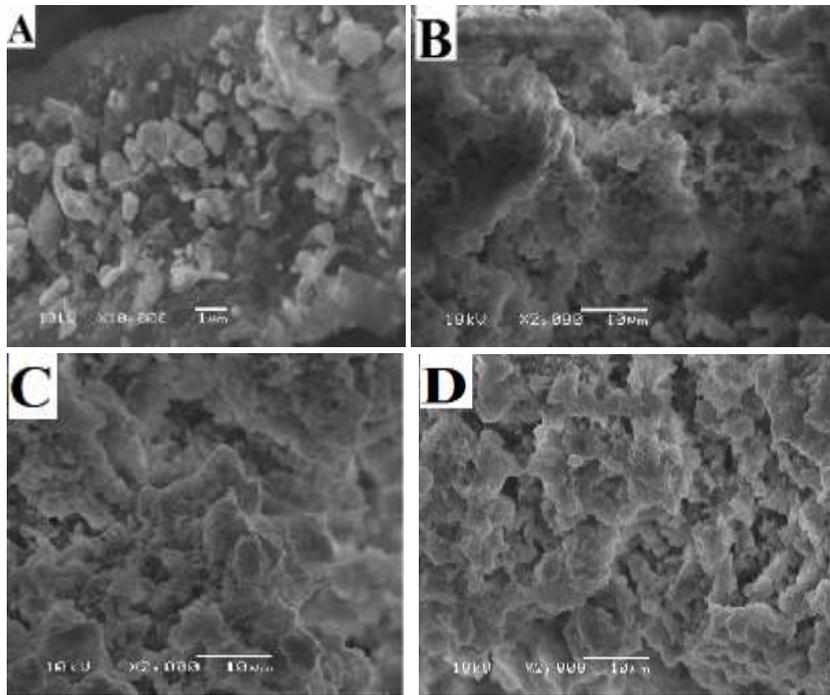


Figura 1

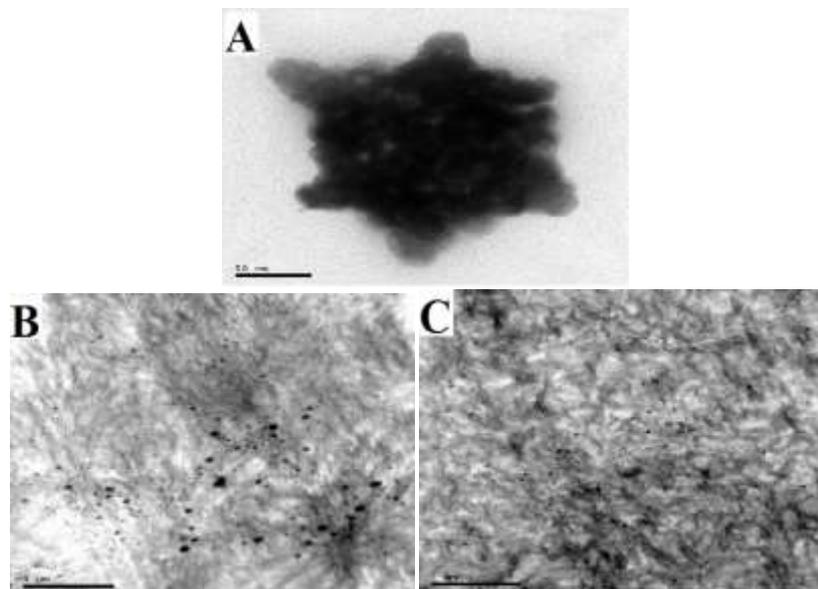


Figura 2

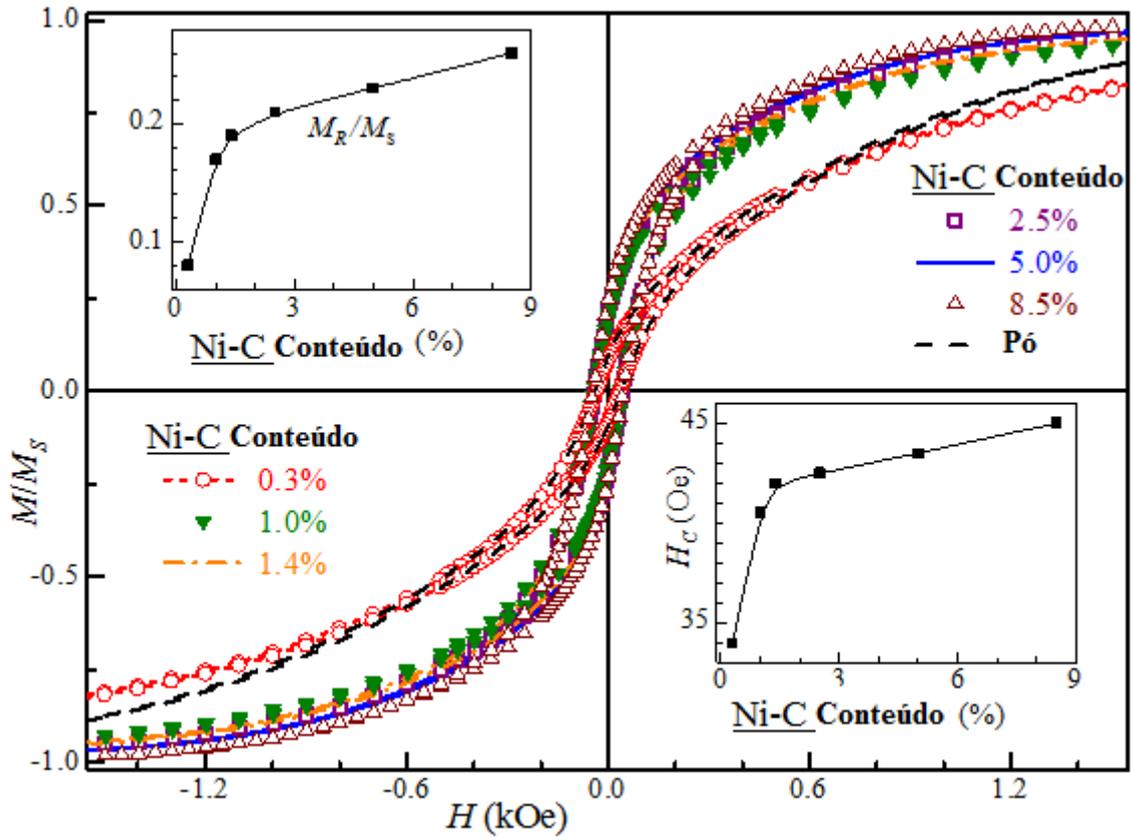


Figura 3

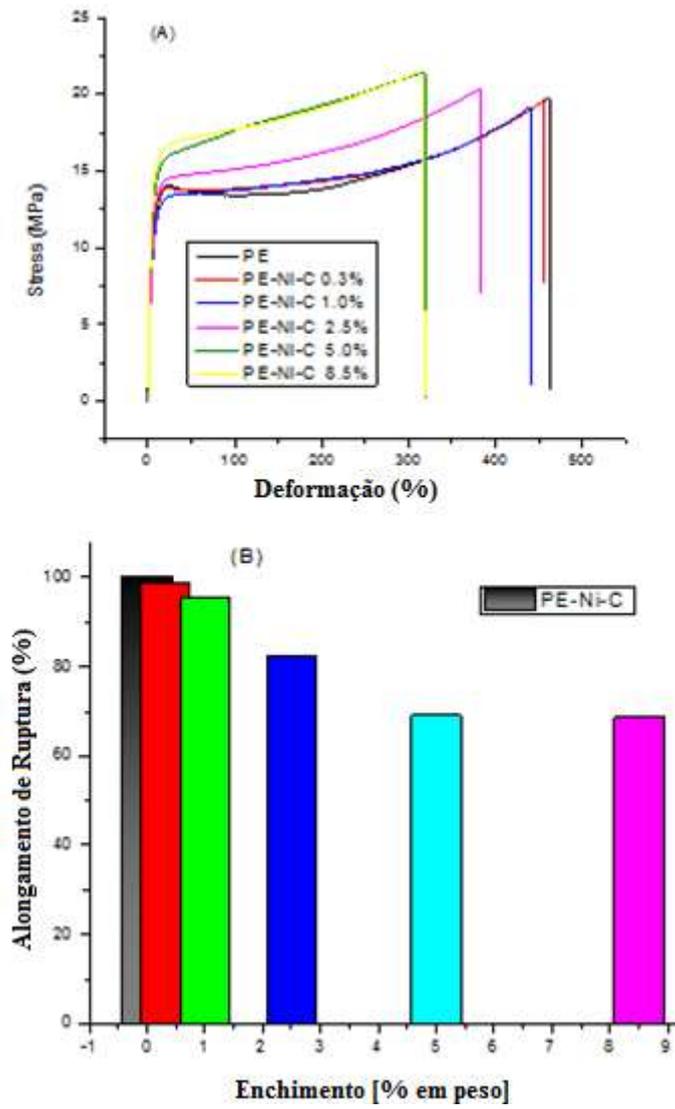


Figura 4

**Resumo****NANOCOMPÓSITO COMPREENDENDO POLIETILENO E UMA CARGA  
NANOMÉTRICA COMPOSTA POR CARBONO ATIVADO COM NÍQUEL,  
PROCESSO PARA OBTENÇÃO E USO DO MESMO**

A presente invenção descreve a síntese de nanocompósitos de polietileno por polimerização *in situ* utilizando como carga carbono ativado com níquel, que conferiram ao material propriedades magnéticas. As cargas foram obtidas a partir da pirólise da biomassa ativada com níquel. A presença do níquel mesmo em pequenos teores como 0,3% em peso confere ao material propriedades magnéticas. As propriedades mecânicas e térmicas do polímero aumentam com o aumento da carga.