



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

(21) BR 102018011535-9 A2



(22) Data do Depósito: 07/06/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 24/12/2019

(54) **Título:** NANOFOLHAS DE GRAFITE COVALENTEMENTE MODIFICADAS PARA COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM APLICAÇÃO EM PROTEÇÃO ANTIESTÁTICA E BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

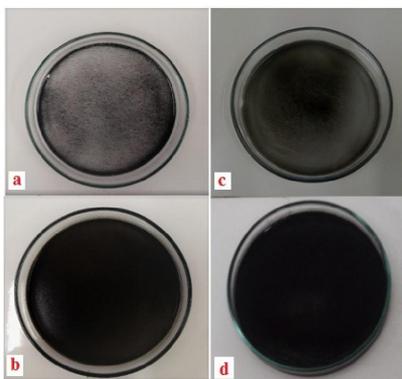
(51) **Int. Cl.:** C08K 3/04; C08K 3/22; C08L 27/06; C01B 32/225; C01B 32/23; (...).

(52) **CPC:** C08K 3/04; C08K 3/22; C08L 27/06; C01B 32/225; C01B 32/23; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO; UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO.

(72) **Inventor(es):** PATRÍCIA LOPES BARROS DE ARAÚJO; ELMO SILVANO DE ARAÚJO; THAÍSES BRUNELLE SANTANA DE LIMA; LUIZ GUSTAVO EGITO DA SILVA.

(57) **Resumo:** A presente patente de invenção traz a utilização de nanofolhas de grafite, modificadas covalentemente, com diferentes aminoácidos, como nanocargas em matrizes poliméricas, para produzir materiais plásticos extrinsecamente semicondutores. Estes materiais possuem características que permitem sua aplicação, em equipamentos eletrônicos, como revestimentos antiestáticos e contra interferências eletromagnéticas. O método descrito se mostrou simples, eficiente e de baixo custo, na preparação das nanocargas, e teve sua eficácia confirmada através de diferentes caracterizações. Adicionalmente, foram destacadas rotas para redução das nanocargas modificadas, a fim de manter suas características condutoras, possibilitando o emprego das nanofolhas de grafite em distintos polímeros, e a obtenção de materiais com grande potencial como embalagens, que protejam certos produtos eletrônicos de descargas eletrostáticas, e, ainda, como revestimentos de equipamentos contra IEM, para proteção de dispositivos eletrônicos nas indústrias de telecomunicações e espacial, por exemplo.



NANOFOLHAS DE GRAFITE COVALENTEMENTE MODIFICADAS PARA COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM APLICAÇÃO EM PROTEÇÃO ANTIESTÁTICA E BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

01. A presente patente de invenção refere-se à confecção de nanocargas, modificadas quimicamente, que podem ser incorporadas, através de um método simples, a diferentes matrizes poliméricas, para formação de compósitos semicondutores ou condutores, com várias aplicações em filmes, revestimentos, tintas, e, ainda, com potencial para uso em blindagem de equipamentos contra interferências eletromagnéticas (IEM), em especial, equipamentos eletrônicos na indústria aeroespacial, que podem ser suscetíveis a estas interferências.

02. Materiais que apresentam condutividade superficial entre 10^{-6} e 10^{-10} S.cm⁻¹ são utilizados para proteção antiestática, ou proteção contra descargas eletrostáticas, fenômenos muito comuns, que podem causar danos aos sistemas de operação de diversos dispositivos eletrônicos (Geetha, 2009; Zhou, 2003). Aplicações para proteção antiestática exigem materiais com características semicondutoras, a fim de que o objeto a ser protegido não acumule carga eletrostática, promovendo sua dissipação. Estes agentes antiestáticos facilitam a transferência de elétrons e evitam o acúmulo de carga estática na superfície do material (Willems, 2001).

03. A blindagem de equipamentos contra interferências eletromagnéticas (IEM) visa evitar danos e panes em equipamentos eletroeletrônicos. Desta maneira, embalagens, revestimentos ou consoles, capazes de blindar radiação eletromagnética, podem ser confeccionados como materiais condutores ou semicondutores, que têm condutividade superficial acima de 10^{-6} S.cm⁻¹. Atualmente, os materiais mais usados para blindagem de IEM são materiais metálicos, plásticos com fibras metálicas, polímeros reforçados com níquel, além do espaço

que vêm ganhando os compósitos poliméricos com materiais carbonáceos, estes últimos com grande potencial como material de blindagem eletromagnética (Vasquez, 2009).

04. Materiais usados para blindagem eletromagnética podem apresentar algumas deficiências, que estão ligadas à susceptibilidade à corrosão, dificuldade de construção devido à geometria, e falhas no material, que podem levar a vazamentos na proteção (Vasquez, 2009; Wen, 2014). Compósitos poliméricos reforçados com diferentes nanocargas são apontados como materiais promissores para a solução destes problemas. Neste sentido, a confecção de filmes poliméricos, planos, leves, versáteis, com reforços nanométricos, e que apresentam condutividade elétrica na faixa de semicondutores ou condutores, resulta num material inovador, com grande potencial para blindagem de interferências em diversos dispositivos eletrônicos, e para materiais com proteção antiestática (Klemperer e Maharaj, 2009; Jalali, 2011; Micheli, 2011).

05. Materiais compósitos, de matriz polimérica, contendo cargas carbonáceas, tais como os derivados do grafite, nanotubos de carbono ou grafeno, podem conferir boa condutividade elétrica, associando as boas propriedades mecânicas do polímero às propriedades eletrônicas do grafite, melhorando a eficiência de blindagem. Além disso, outras propriedades do grafite, e seus derivados, são bastante atraentes, como: resistência mecânica e térmica, e ação lubrificante (Ponnamma, 2015).

06. Esta patente de invenção trata da obtenção de nanofolhas de grafite, modificadas covalentemente, com uma gama de moléculas de baixa toxicidade, capazes de aumentar a compatibilidade do grafite com a matriz polimérica e com solventes orgânicos comuns, enquanto ainda mantendo suas características elétricas. Tais nanocargas podem ser utilizadas em materiais compósitos produzidos com diferentes

matrizes poliméricas, tais como, mas não restritas a: poli(metilacrilato de metila) (PMMA), poli(álcool vinílico) (PVA), poli(acetato de vinila) (PVAc), poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), poliestireno (PS), polipropileno (PP), polietileno (PE).

07. A boa interação e dispersão da nanocarga carbonácea, na matriz polimérica, é indispensável para obtenção e aplicação final do material. Esta questão é solucionada através da caracterização da Reivindicação 1. Neste caso, as nanocargas passaram por um processo de modificação superficial, no qual tiveram a superfície modificada covalentemente com agentes, tais como, mas não restritos a: glicina, fenilalanina, cisteína, histidina, e α - ou β -alanina, levando à dispersão homogênea do grafite no polímero.

08. Uma vantagem desse material é o método simples para obtenção das nanocargas. A partir da intercalação com ácidos, expansão e esfoliação do grafite natural, obteve-se o óxido de grafite (GO). Para isso, 5g do grafite natural passou por um processo de intercalação, numa solução com ácidos sulfúrico e nítrico (4:1), sob agitação por 16h, e depois foi lavado com água deionizada (DI), e filtrado. Esse grafite intercalado sofreu expansão ao ser exposto, de 3 a 5 minutos, a radiação micro-ondas, e depois foi colocado numa solução etanol 70% e água DI (1:1), sendo esfoliado através de sonicação, usando uma sonda ultrassônica (Sonics Vibra Cell). O material obtido foi colocado em solução de ácido sulfúrico e nítrico, com permanganato de potássio, sob agitação, em banho de gelo. Após 2h de agitação, a solução foi deixada em repouso por 30 minutos, em seguida, acrescentou-se água destilada e peróxido de hidrogênio, e a solução foi aquecida até atingir 90°C. Por fim, o material passou por várias lavagens com água deionizada, secagem a 80°C por 24h, e, assim, obteve-se o GO, que, por sua vez, foi submetido a modificações superficiais com os diversos agentes compatibilizantes. Posteriormente, esse óxido de grafite modificado foi

reduzido com diferentes agentes redutores, tais como: aminoácidos, hidrazinas ou hidroquinonas, visando restaurar a condutividade na nanocarga (Figura 1).

09. Tendo como base os procedimentos apresentados por Mallakpour *et al.*, e, para realizar a modificação covalente da superfície do óxido de grafite, 0,5g de GO foram suspensos em 50mL de água DI, e 1,5g do aminoácido foram acrescentados. Nesta mistura, foi inserida uma solução aquosa de 50mL de NaOH (0,2mol/L); a solução foi agitada por 24h, a 80°C. Posteriormente, para a redução, adicionou-se 0,25g do GO, funcionalizado, a 150mL de água DI, que passou por ultrassonicação (5min, amplitude de 50%); à mistura, foram acrescentados 5g do agente redutor, que ficou sob agitação por 72h. Uma solução aquosa de 20mL, de NaOH 1M, foi adicionada à mistura, que, por fim, foi lavada com etanol, filtrada e seca a 60°C por 24h, obtendo-se o óxido de grafeno reduzido e funcionalizado covalentemente (RGO).

10. As diferentes modificações covalentes na superfície das nanocargas permitem utilizá-las em matrizes poliméricas de polaridades distintas. A produção de filmes compósitos é feita pelo método de derrame (*filmcasting*), que consiste no derramamento de uma solução polimérica numa superfície e posterior evaporação do solvente para a formação do filme (Bistac e Schultz, 1997).

11. Os nanocompósitos, objetos reivindicados nessa patente de invenção, foram obtidos pela dissolução da matriz em solvente adequado, e posterior adição das nanofolhas de grafite, numa proporção de 3 a 10% (m/m) do produto final. A matriz polimérica foi misturada com diferentes concentrações da carga, formando um total de 1g de mistura matriz/carga, que foi colocada em 10mL de água DI; essa solução ficou sob agitação magnética por 24h, a 90°C. Para preparação dos filmes, as misturas foram derramadas numa placa de Petri de 10cm, e deixadas em dissecador, à temperatura ambiente, por

7 dias, para evaporação do solvente. Dessa forma, obteve-se filmes de aparência homogênea, que foram analisados, quanto às suas propriedades físico-químicas, por espectroscopia no infravermelho (com Transformada de Fourier e acessório de Reflexão Atenuada - FTIR-ATR), difração de raios-X (DRX) e análises de resistividade elétrica.

12. Algumas invenções, utilizando o compósito polímero/grafite, com as finalidades aqui apresentadas, já foram reportadas, como no relatório CN 102321379 A, que descreve um material feito com grafeno e polímero, onde o grafeno é obtido a partir da oxidação e redução térmica do grafite, e, posteriormente, incorporado ao polímero em solução, ou mecanicamente. No mesmo sentido, o relatório CN 102585335 A apresenta um compósito de polietileno/grafeno, que trata da obtenção de polietileno revestido com óxido de grafeno, que, posteriormente, passa por um tratamento químico para redução do grafeno, obtendo-se um pó de polietileno recoberto com grafeno, com alta condutividade. Em contrapartida, esta patente de invenção apresenta um novo aditivo, preparado com óxido de grafite modificado, melhorando sua dispersão nas matrizes, que, após reduções químicas, confere condutividade a matrizes intrinsecamente isolantes. Adicionalmente, essas modificações covalentes, feitas com aminoácidos, que são ambientalmente amigáveis, possuem uma rota de preparação muito simples, e as cargas modificadas podem ser utilizadas em diferentes matrizes poliméricas, o que permite uma gama de materiais compósitos que podem ser preparados.

13. Os resultados obtidos por FTIR-ATR revelam as mudanças sofridas pelo grafite ao longo do processo de intercalação, expansão, esfoliação e oxidação. Na Figura 2, é possível verificar cada etapa das modificações sofridas pelo grafite até a oxidação, que é caracterizada pela presença dos grupos funcionais (hidroxila, epóxi, carbonila, carboxila). Com a intercalação do grafite com os ácidos sulfúrico e

nítrico, aparecem bandas em 2975cm^{-1} e 1644cm^{-1} , referentes aos grupos hidroxila e às ligações duplas entre carbonos do anel aromático, respectivamente. Ainda, se observa a presença de grupos carbonila em 1053cm^{-1} . Após a expansão com micro-ondas e esfoliação por ultrassonicação, não há evidência de grupos funcionais contendo heteroátomos, comprovando que os ânions, que haviam sido intercalados, foram expulsos por vaporização. A oxidação do grafite é confirmada pela presença de uma banda larga, centrada em 3328cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento do grupo OH. Adicionalmente, em 1365cm^{-1} , verifica-se uma banda referente ao grupo C-O, devido ao acoplamento de deformação angular, e também é possível observar uma banda em 1719cm^{-1} , que é atribuída às vibrações de estiramento das ligações C=O.

14. O óxido de grafite (GO) foi funcionalizado com diferentes aminoácidos, e seus espectros FTIR-ATR são mostrados na Figura 3 (A e B). Os espectros apresentam bandas características do GO, como a presença de uma banda em aproximadamente 1050cm^{-1} , atribuída às vibrações de ligações C-O, e uma banda entre 2900 e 3200cm^{-1} , referente às vibrações de estiramento do OH, confirmando a presença de grupos funcionais em decorrência do processo de oxidação. Devido à funcionalização, os espectros apresentam bandas em 1624cm^{-1} , relativas ao estiramento de grupos C=O, de grupos amidas, e bandas entre 1550 a 1570cm^{-1} , referentes a deformações angulares de grupos NH_2 . Em adição, a presença de bandas em torno de 3350cm^{-1} , referentes aos grupos NH, confirmando a modificação covalente do óxido de grafite com os aminoácidos.

15. Após a funcionalização, o GO foi reduzido, por diferentes rotas, com o objetivo de retirar os grupos funcionais oxigenados gerados nos anéis aromáticos, e restaurar a condutividade do sistema π conjugado do grafite, obtendo-se um óxido de grafite modificado e

reduzido (RGO). Nos espectros FTIR-ATR apresentados na Figura 4 (A e B), é possível observar que, com a redução, as bandas relacionadas aos grupos funcionais oxigenados são reduzidas - com exceção apenas do RGO/B-alanina, que tem a presença de uma banda forte, relativa ao grupo OH. Esses RGO funcionalizados ainda apresentam bandas entre 1040 e 1060 cm^{-1} , que são atribuídas às vibrações de grupos C-O, e entre 1640 a 1660 cm^{-1} , relativas ao estiramento C=O de grupos amidas. Para comparação, o óxido de grafite, sem modificação, foi reduzido com hidrazina e cisteína, onde os espectros de FTIR - Figura 5 - revelam que, com os dois agentes redutores, houve uma redução nas bandas relacionadas aos grupos funcionais presentes no GO, confirmando a eficiência na redução realizada por esses agentes.

16. A análise dos padrões de difração de raios-X permitiu avaliar a diferença estrutural entre o grafite natural, o óxido de grafite e o óxido de grafite reduzido por distintas rotas. Os resultados de DRX, mostrados na Figura 6, revelam a presença de um pico de difração, de intensidade elevada, em 26,3°, correspondente ao espaçamento basal em 0,335nm, característico do grafite natural. Por outro lado, devido à inserção de grupos funcionais oxigenados, o espectro do GO apresenta um pico em 10,5°, indicando um aumento no espaçamento entre as camadas, revelando a intercalação com grupos funcionais e oxidação do grafite, obtendo-se um material mais amorfo. Após o tratamento de redução, usando hidrazina e cisteína como agentes redutores, ambas as amostras revelaram uma diferença estrutural, comparadas ao GO, pois a cristalinidade do material é parcialmente restaurada após as reduções. A redução é confirmada pelo desaparecimento do pico em 10,7°, e o reaparecimento de picos próximos a 27,4° e 29,6°, com um deslocamento em relação ao pico 26°, característico do grafite, que se deve à presença de grupos funcionais residuais no RGO, mas ainda indica uma reorganização das camadas no óxido de grafite reduzido.

17. Na preparação dos compósitos, a funcionalização superficial do grafite é importante, pois permite a dispersão homogênea e interação da carga numa matriz polimérica, por exemplo, possibilitando a boa formação de filmes. Essa interação pode ser verificada comparando os filmes formados com o grafite apenas reduzido, e os filmes de polímeros, com grafites modificados covalentemente com diferentes aminoácidos, antes da redução. A Figura 7 mostra os filmes formados com polímeros e algumas das cargas modificadas e reduzidas, sendo possível observar que, ao usar o grafite apenas reduzido com hidrazina, numa matriz de PVA (7a), obtém-se uma mistura heterogênea. Por outro lado, o compósito feito com o mesmo polímero e grafite funcionalizado com β -alanina (e posteriormente reduzido), revelou a boa dispersão da carga no solvente (água) e uma boa interação com a matriz polimérica (7b). Na Figura 7d, tem-se o grafite modificado com glicina, que revelou boa interação com matrizes apolares e foi utilizado em uma matriz de PMMA, mostrando boa interação matriz/carga e a formação de um filme homogêneo. Ao utilizar a carga sem funcionalização e reduzida com cisteína, foi obtida uma nanocarga com pouca dispersão em matriz de PVA (7c), porém, foi possível obter um filme mais homogêneo, quando comparado ao filme PVA/RGO (reduzido com hidrazina), conferindo uma semicondutividade ao compósito.

18. Os filmes foram investigados quanto às propriedades elétricas, conforme ilustrado na Figura 8. As medidas de resistência elétrica de todos os filmes preparados foram realizadas utilizando um eletrômetro (Keithley 6517B). O cálculo da condutividade elétrica (σ) dos filmes foi feito a partir da resistência elétrica (R), utilizando a Equação 1 para determinar a resistividade (ρ) do material, e, por consequência, a condutividade.

$$\rho = 2,27 \times R \cdot t^2 / d \cdot (\cosh^{-1} d/d_0) \text{ (Equação 1),}$$

na qual t = espessura da amostra, d = distância entre os contatos, d_0 = diâmetro dos contatos. Sendo assim, a condutividade, em $S.cm^{-1}$, pode ser encontrada pela relação:

$$\sigma = 1 / \rho \text{ (Equação 2)}$$

19. Para cada filme polímero/grafite, obtiveram-se valores de condutividade entre $2,9.10^{-2}$ a $5,8.10^{-6}$ S/cm. Os dados de condutividade elétrica foram colocados na Tabela 1, listando o tipo de modificação e redução utilizados na preparação das cargas e quais as matrizes poliméricas empregadas. Os resultados obtidos revelam que os filmes preparados possuem condutividade na faixa dos materiais semicondutores (Stevens, 1999).

Tabela 1

Compósito	Condutividade (S/cm)
PVA/RGO-Fenilalanina (3% m/m)	$8,75.10^{-6}$
PVA/RGO- β -alanina (3% m/m)	$1,46.10^{-2}$
PVA/RGO-Histidina (5% m/m)	$1,01.10^{-3}$
PVA/RGO (5% m/m, redução com cisteína)	$5,82.10^{-6}$
PMMA/RGO-Glicina (10% m/m)	$2,89.10^{-2}$

20. Desta forma, unindo as propriedades dos poliméricos utilizados, formando filmes leves, com propriedades elétricas que estão dentro das especificações necessárias para aplicações, tanto para blindagem eletromagnética quanto para materiais antiestáticos, este relatório apresenta rotas para preparação e obtenção de materiais promissores para tais aplicações.

Lista de referências bibliográficas

21. Bistac, S.; Schultz, J. (1997) **Solvent retention in solution-cast films of PMMA: study by dielectric spectroscopy.** *Progress in Organic Coatings*, 31, 347-350.

22. Geetha, S.; Kuma, K.; Rao, C.; Vijayan, M.; Trivedi, D. (2009) **EMI Shielding: methods and materials - a review**. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 112, 2073-2086.
23. Jalali, M.; Dautersted, S.; Michaudc, A.; Wuthrich, R. (2011) **Electromagnetic shielding of polymer-matrix composites with metallic nanoparticles**. *Composites Part B: Engineering*, 42(6), 1420-1426.
24. Klemperer, C.; Maharaj, D. (2009) **Composite electromagnetic interference shielding materials for aerospace applications**. *Composite Structures*, 91(4), 467-472.
25. Mallakpour, S.; Abdolmaleki, A.; Borandeh, S. (2014) **Covalently functionalized graphene sheets with biocompatiblenatural amino acids**. *Appl. Surf. Sci.*, 307, 533-542.
26. Micheli, D.; Apollo, C.; Pastore, R.; Morles, R.; Laurenzi, S.; Marchetti, M. (2011) **Nanostructured composite materials for electromagnetic interference shielding applications**. *Acta Astronautica*, 69(9-10), 747-757.
27. Ponnamma, D.; Guo, Q.; Krupa, I.; Al-Maadeed, MA.; Thomas, S.; Sadasivuni, K. (2015) **Graphene and graphitic derivative filled polymercomposites as potential sensors**. *Phys. Chem.*, 17, 3954-3981.
28. Stevens, M. P. **Polymer chemistry an introducion**, New York, Oxford University Press, Capítulos 1, 3 e 4-6, 1999.
29. Vasquez, H.; Espinoza, L.; Lozano, K.; Yang, S. (2009) **Simple Device for Electromagnetic InterferenceShielding Effectiveness Measurement**. *IEEE*, 62-68.
30. Wen, B.; Cao, M.; Lu, M.; Cao, W.; Shi, H.; Liu, J.; Wang, X.; Jin, H.; Fang, X.; Wang, W.; Yuan, J. (2014) **Reduced Graphene Oxides: Light-Weight and High-Efficiency Electromagnetic Interference Shielding at Elevated Temperatures**. *Advanced Materials*, 26(21), 3484-3489.

31. Willems, J.; Hoeks, T. **US Patent 619447 B1**, 2001.
32. Zhou, Z.; Chua, L.; Tanga, W.; Gub, L. (2003) **Studies on the antistatic mechanism of tetrapod-shaped zinc oxide whisker**. *Journal of Electrostatics*, 57, 347-354.

REIVINDICAÇÕES

- 1) **Nanofolhas de grafite, covalentemente modificadas, para compósitos poliméricos, com aplicação em proteção antiestática e blindagem eletromagnética**, obtidas a partir da exfoliação do óxido de grafite, caracterizadas por serem modificadas covalentemente, com aminoácidos distintos, e reduzidas quimicamente com diferentes agentes redutores.
- 2) **Nanofolhas de grafite, covalentemente modificadas, para compósitos poliméricos, com aplicação em proteção antiestática e blindagem eletromagnética**, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizadas por inserção em matrizes, tais como PVC, PVA, PMMA, para formação de filmes de materiais compósitos semicondutores poliméricos, para aplicação em embalagens de proteção antiestática, e materiais de blindagem eletromagnética para dispositivos eletrônicos; incorporação das nanofolhas de grafite em borrachas com proteção antiestática, e em tintas para blindagem eletromagnética de dispositivos aeroespaciais.

DESENHOS

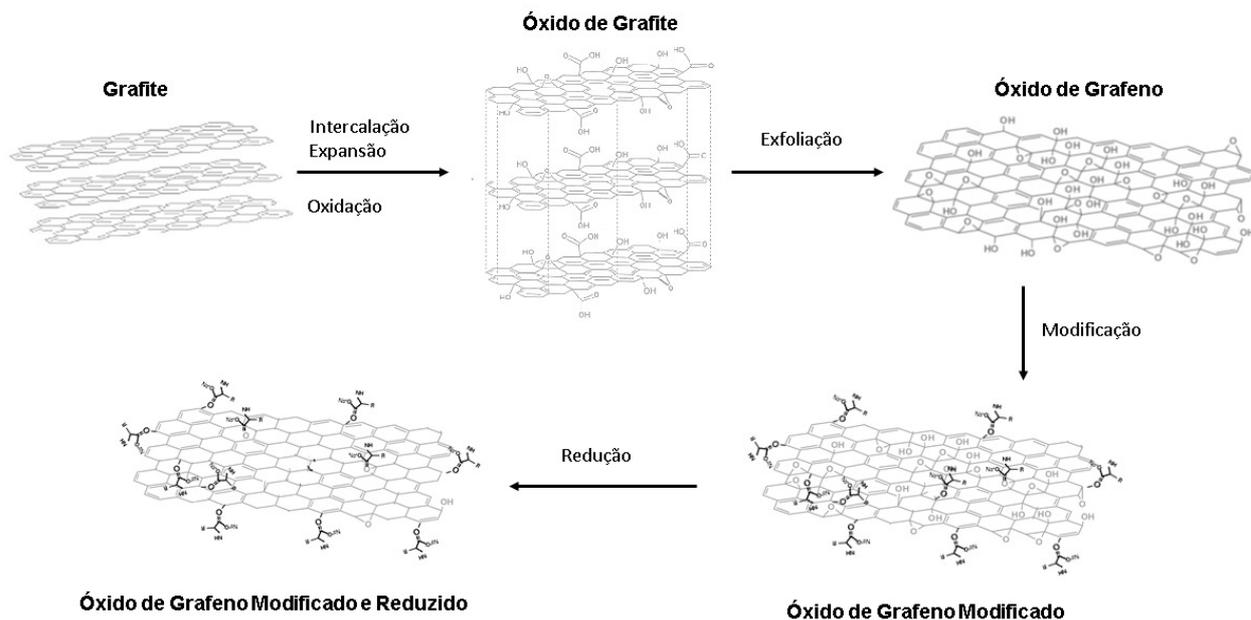


Figura 1

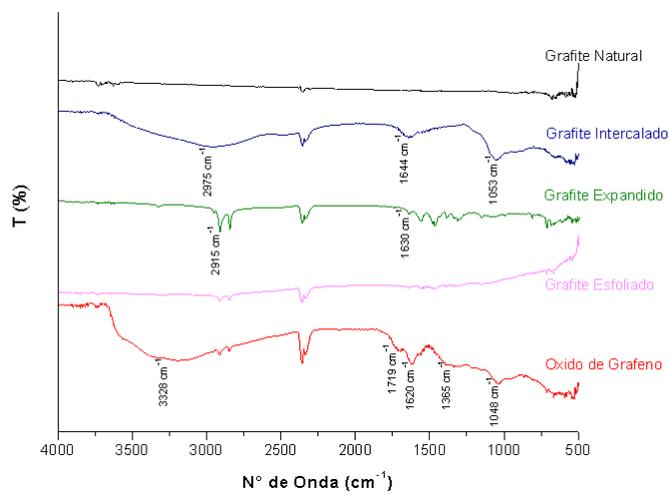


Figura 2

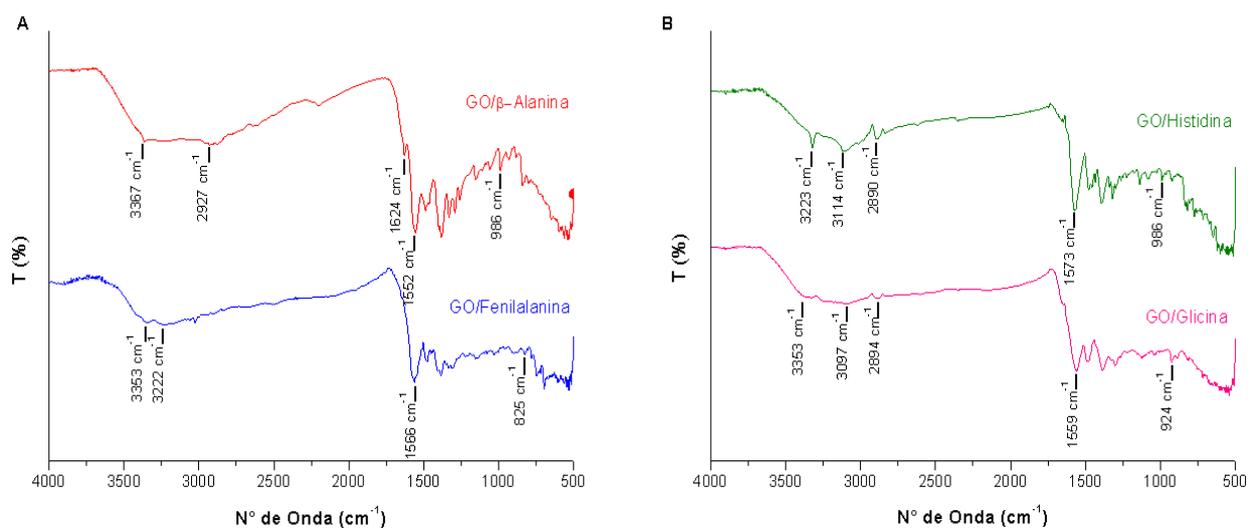


Figura 3

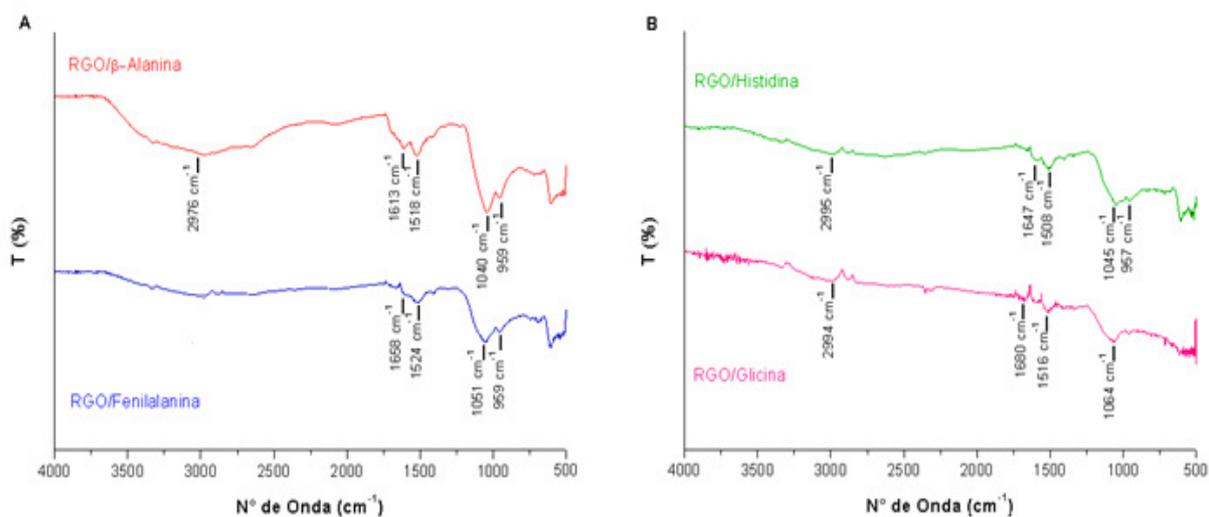


Figura 4

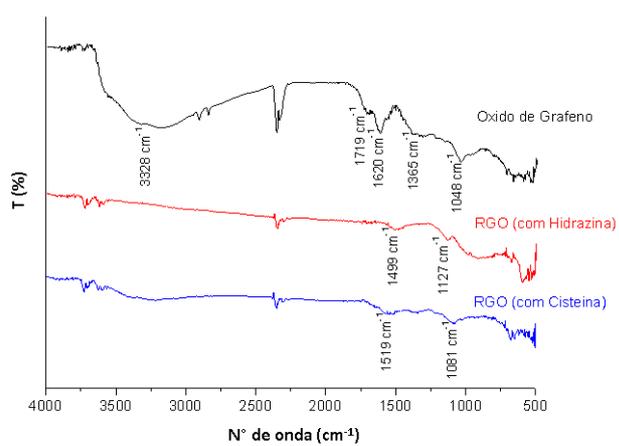


Figura 5

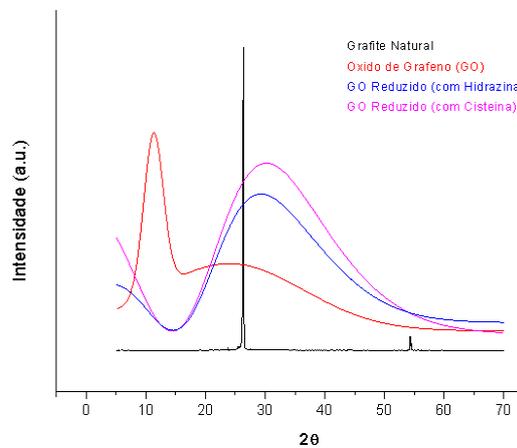


Figura 6

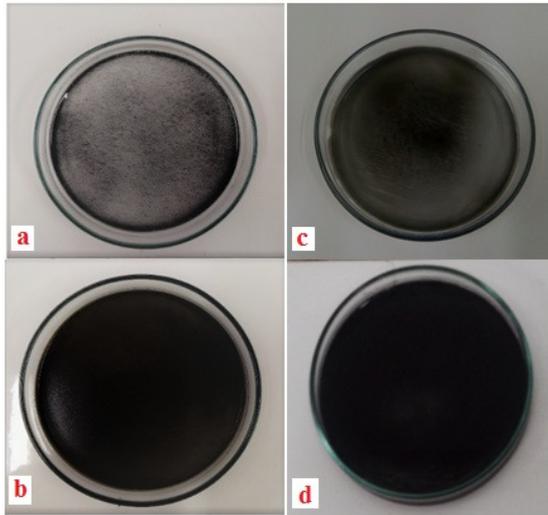


Figura 7

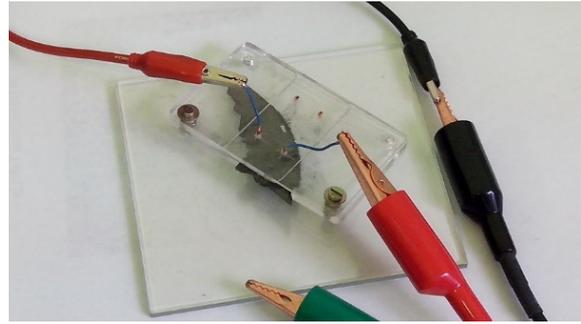


Figura 8

RESUMO**NANOFOLHAS DE GRAFITE COVALENTEMENTE MODIFICADAS PARA
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM APLICAÇÃO EM PROTEÇÃO ANTIES-
TÁTICA E BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

A presente patente de invenção traz a utilização de nanofolhas de grafite, modificadas covalentemente, com diferentes aminoácidos, como nanocargas em matrizes poliméricas, para produzir materiais plásticos extrinsecamente semicondutores. Estes materiais possuem características que permitem sua aplicação, em equipamentos eletrônicos, como revestimentos antiestáticos e contra interferências eletromagnéticas. O método descrito se mostrou simples, eficiente e de baixo custo, na preparação das nanocargas, e teve sua eficácia confirmada através de diferentes caracterizações. Adicionalmente, foram destacadas rotas para redução das nanocargas modificadas, a fim de manter suas características condutoras, possibilitando o emprego das nanofolhas de grafite em distintos polímeros, e a obtenção de materiais com grande potencial como embalagens, que protejam certos produtos eletrônicos de descargas eletrostáticas, e, ainda, como revestimentos de equipamentos contra IEM, para proteção de dispositivos eletrônicos nas indústrias de telecomunicações e espacial, por exemplo.