



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

(21) BR 102021004782-8 A2



(22) Data do Depósito: 13/03/2021

(43) Data da Publicação Nacional: 20/09/2022

(54) **Título:** MÉTODO PARA PROTEGER RESINAS À BASE DE ÁGUA CONTRA DANOS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E ACUMULAÇÃO DE ELETRICIDADE ESTÁTICA

(51) **Int. Cl.:** C08K 3/04; C09D 5/08; C01B 32/19; B82Y 30/00; C09D 5/16; (...).

(52) **CPC:** C08K 3/042; C09D 5/084; C01B 32/19; B82Y 30/00; C09D 5/1618; (...).

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

(72) **Inventor(es):** PATRICIA LOPES BARROS DE ARAÚJO; ELMO SILVANO DE ARAÚJO; THAISES BRUNELLE SANTANA DE LIMA; FILIPE LIBERATO JUSTINO DINIZ.

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA PROTEGER RESINAS À BASE DE ÁGUA CONTRA DANOS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E ACUMULAÇÃO DE ELETRICIDADE ESTÁTICA. Essa patente de invenção apresenta um aditivo para proteção à radiação UV, aplicado a resinas à base de água, consistindo de folhas de grafeno quimicamente modificadas. O uso deste material, em sua forma não modificada, é extremamente dificultado pela insolubilidade em, praticamente, todos os solventes comuns. Reações de oxidação, realizadas em condições adequadas, podem gerar óxidos de grafeno dispersáveis em água, porém, as dispersões assim obtidas são instáveis, e, quando da incorporação a matrizes polares, os filmes não apresentam boa homogeneidade. A modificação do óxido de grafeno com aminoácidos, bem como, posterior redução do grafeno modificado com agentes redutores de baixa toxicidade, torna possível a obtenção de um aditivo com excelente dispersão em água e que se mantém disperso em matrizes à base de água, além de conferir semicondutividade à matriz aditivada. A aplicação dos aditivos multifuncionais propostos traz muitas vantagens do ponto de vista ambiental, mas também, pode ser atraente do ponto de vista econômico, pois a preparação destes é feita com insumos de baixo custo e abundantes.

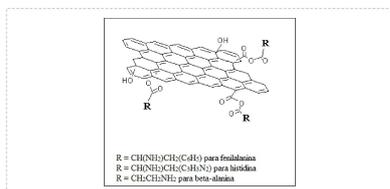


Figura 1

MÉTODO PARA PROTEGER RESINAS À BASE DE ÁGUA CONTRA DANOS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E ACUMULAÇÃO DE ELETRICIDADE ESTÁTICA

1. A presente patente de invenção apresenta um método para proteger resinas, à base de água, contra danos provocados pela radiação ultravioleta, e proteger as superfícies, recobertas com tais resinas, de riscos de incêndio, provocado por acumulação de eletricidade estática. A invenção consiste no uso de um aditivo para resinas à base de água, capaz de absorver, preferencialmente, a radiação ultravioleta, de maneira a prevenir danos à resina. O aditivo também confere semicondutividade elétrica à resina, de maneira a dispersar a eletricidade estática, evitando acumulação, prevenindo surgimento de faíscas por descarga elétrica.

2. O método consiste no uso de aditivos derivados do grafeno, modificados covalentemente, usados como absorvedores de radiação ultravioleta (UV), para proteção de resinas à base de água. O método de produção destes aditivos permite a obtenção de um material que pode ser utilizado em preparações à base de água, livre de compostos orgânicos voláteis. Adicionalmente, o aditivo apresenta característica de semicondutor elétrico, tornando-se o primeiro a ser relatado com a capacidade de conferir, ao mesmo tempo, absorção de radiação UV e semicondutividade em resinas originalmente isolantes elétricas.

3. O método aqui apresentado permite a proteção óptica e antiestática de revestimentos ditos “verdes”, que são revestimentos desenhados para substituir os produtos convencionais, à base de solventes orgânicos, frequentemente emissores de compostos orgânicos voláteis (COVs) no ar, durante boa parte de sua vida útil. Dentre os

revestimentos capazes de emitir quantidades consideráveis de COVs, estão as tintas. Estas emissões de COVs comprometem a qualidade do ar no interior de edifícios e podem causar diversos danos à saúde humana e ao meio-ambiente. Dentre os diversos tipos de revestimentos “verdes”, estão as tintas à base de água, fabricadas com resinas solúveis ou dispersáveis em meio aquoso. Essas tintas são de baixa toxicidade, livres de odores e não-inflamáveis. Apesar de suas inúmeras vantagens, as tintas à base de água, à semelhança das tintas à base de solventes orgânicos, necessitam da incorporação de fotoestabilizantes, tais como os absorvedores UV e os HALS (do inglês, *Hindered Amine Light Stabilizers*), para ajudar a evitar a degradação causada pela exposição à luz solar, e melhorar a resistência às intempéries. Os absorvedores UV absorvem radiação na faixa da luz ultravioleta e a transformam em calor, já os HALS capturam radicais formados na resina, pela exposição à radiação solar, prevenindo sua fotodegradação subsequente. Em muitos casos, os fotoestabilizantes não se dispersam prontamente em base aquosa, de maneira que a adição direta destes em tintas à base de água provoca coalescência do fotoestabilizante, diminuindo sua eficiência e tornando a aplicação por *spray* mais difícil sem filtração. O método apresentado na presente reivindicação permite a fotoestabilização à radiação UV, de tintas e resinas à base de água, enquanto evita o acúmulo de eletricidade estática nas superfícies recobertas pela resina aditivada.

4. A metodologia utilizada na confecção dos derivados de grafeno incorpora aminoácidos proteicos à estrutura (Mallakpour *et al.*, 2014) e utiliza agentes redutores de baixa toxicidade, ao invés de compostos muito mais tóxicos, como a hidrazina ou o boroidreto de sódio. Fazendo uso de agentes redutores, como a cisteína (Chen *et al.*, 2011), ou ainda,

compostos como NaHSO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Chen *et al.*, 2010), o processo de fabricação química destes derivados de grafeno é muito mais ameno e ambientalmente amigável, diminuindo, também, a possibilidade de toxicidade do aditivo aqui reivindicado, grafeno modificado covalentemente e/ou eletrostaticamente por aminoácidos.

5. A presente reivindicação mostra um método de proteção à fotodegradação de resinas, à base de água, pela utilização de derivados de grafeno, modificados quimicamente com aminoácidos. Esta proteção ocorre porque estes derivados têm boa absorção da radiação ultravioleta e baixa absorção da luz visível (Liu *et al.*, 2014). Estas características permitem o uso de derivados de grafeno como absorvedores UV que conservam boa transmitância da luz visível, sem as desvantagens de absorvedores UV comerciais. Alguns exemplos das desvantagens dos absorvedores comerciais podem ser vistos nos óxidos metálicos TiO_2 , CeO_2 e ZnO , absorvedores inorgânicos de alta estabilidade química e baixo custo (Kundu; Mukherjee, 2003). Entretanto, estes óxidos são também fotocatalisadores de alto desempenho, desta maneira, não funcionam para certas aplicações que envolvem corantes orgânicos, como tintas, pois acabam por acelerar a degradação do material. Na ponta oposta, estão os absorvedores UV orgânicos, tais como avobenzona, oxibenzona e metoxicinamato de octila. Estes compostos são insolúveis em água e absorvem apenas em uma faixa estreita e determinada do espectro UV, como é esperado para compostos orgânicos (Mahltig *et al.*, 2005). Além disso, a estabilidade química destes absorvedores orgânicos é mais limitada do que a apresentada por absorvedores inorgânicos.

6. O presente método permite proteção à radiação UV com materiais alternativos aos já utilizados, e refere-se a derivados de

grafeno que possam ser utilizados em formulações à base de água, que sejam eficientes na absorção de radiação UV, quimicamente estáveis, de baixa toxicidade e baixo custo. Trazendo esses derivados, que, além de poder responder a essas características, tornam a resina, onde estão inseridos, num material semiconductor o suficiente para funcionar como revestimento antiestático.

7. O grafeno é um dos alótropos do carbono, assim como o diamante, o grafite, os nanotubos de carbono e os fulerenos. Ele é constituído por uma camada monoatômica de carbono em estrutura hexagonal, que apresenta excelentes características elétricas, ópticas e mecânicas. Suas propriedades são de grande interesse em diferentes campos da indústria (Singh *et al.*, 2011; Saravanan *et al.*, 2014). Aqui se reporta a obtenção do grafeno a partir do grafite expandido, através de exfoliação com ultrassom, modificação covalente com aminoácidos, seguida de redução química. Processos de modificação da estrutura do óxido de grafeno, com grupos polares ou iônicos, favoreceram a utilização do material como absorvedor UV em preparações à base de água, que poderão compor materiais livres de compostos orgânicos voláteis. Adicionalmente, a redução química amena melhora as propriedades como absorvedor UV do grafeno modificado, além de torná-lo eletricamente condutor. A modificação superficial covalente do grafeno com vários tipos de aminoácidos, e subsequente redução química com agentes redutores de baixa toxicidade, permite a incorporação destes aditivos a resinas solúveis ou dispersáveis em água, resultando num filme capaz de absorver 90% da radiação UV, na faixa de 295 nm. A redução química permitiu que, adicionalmente, o filme aditivado apresentasse condutividade na faixa de 10^{-5} S.cm⁻¹. Desta maneira, os derivados de grafeno possuem capacidade de absorção UV e

semicondutividade em filmes preparados à base de água. A união destas duas características possibilita a produção de tinta e revestimentos à base de água, fotoestabilizadas frente à radiação UV e com ação antiestática. Esses filmes semicondutores foram avaliados quando às suas propriedades ópticas, elétricas e térmicas. Os dados mostram que o grafeno modificado pode substituir os absorvedores UV tradicionais como fotoestabilizante, e pode substituir metais utilizados como agente antiestático, constituindo um aditivo multifuncional quimicamente resistente, barato e abundante.

8. Algumas invenções, utilizando o óxido de grafeno modificado, já foram reportadas, como em US 9969682 B2, US 9184553 B2; bem como, método de produção de materiais poliméricos intrinsecamente condutores, para uso de absorção UV e proteção antiestética, é reportado em US 2008 0097009 A1. No entanto, esses trabalhos não reportam a utilização de modificações ambientalmente amigáveis, feitas com aminoácidos, em óxido de grafeno, que pode ser inserido em diferentes matrizes poliméricas polares, inicialmente com característica de isolante elétrico, levando à obtenção de materiais com excelente absorção de radiação UV, concomitante a propriedades semicondutoras que podem conferir proteção antiestática a compostos à base de água.

9. Os desenhos apresentados nesse relatório trazem informações quanto às análises e resultados dos aditivos, bem como, os resultados após inserção desses na matriz polimérica, conforme descrito a seguir.

10. A Figura 1 apresenta um esquema da estrutura da folha de grafeno oxidada e modificada com diferentes aminoácidos.

11. A Figura 2 apresenta os espectros da espectroscopia de infravermelho dos aditivos.

12. A Figura 3 apresenta os dados de condutividade elétrica para os compósitos do polímero com os aditivos.

13. A Figura 4 apresenta os resultados para a análise por espectrofotometria UV-Visível.

14. A Figura 5 apresenta os termogramas, indicando o comportamento térmico de cada material através da análise termogravimétrica.

15. De maneira geral, a invenção propõe nanoestruturas híbridas de grafeno e grupos orgânicos, covalentemente e/ou eletrostaticamente ligados à estrutura de grafeno. As ligações covalentes são tipicamente ligações amida entre os grupos amina do aminoácido e grupos carboxila, gerados na superfície do grafeno por oxidação química (Figura 1). Interações eletrostáticas entre grupos químicos de cargas opostas, presentes nas estruturas dos aminoácidos e do grafeno modificado, também são responsáveis pelas características de dispersabilidade e condução elétrica do aditivo de grafeno reivindicado nesta patente de invenção.

16. Para obtenção do óxido de grafeno a partir do grafite natural, utilizou-se o processo de intercalação com ácidos, expansão térmica e exfoliação do grafite. O óxido de grafeno obtido foi reagido com diversos aminoácidos, tais como, mas não restrito a: alfa-histidina, lisina, alfa-arginina, alfa-fenilalanina, beta-alanina, alfa-triptofano, alfa-ácido aspártico, alfa-ácido glutâmico, alfa-glutamina, ou alfa-asparagina, em meio aquoso, em proporções de 1:1 a 1:5 (óxido de grafeno/aminoácido). À mistura, foi acrescentada solução aquosa de NaOH (0,1 a 0,5 mol/L), e agitada por 24 horas, a 80°C. O material obtido foi lavado com etanol e seco a 60°C, por 24h. Posteriormente, para a redução, o óxido de grafeno, modificado com aminoácidos, foi

disperso em água, com ajuda de sonicação. À mistura, foram acrescentados 0,2 g do agente redutor - L-cisteína -, que ficou sob agitação por 72 horas, à temperatura ambiente. Após esse tempo, uma solução aquosa de 20 mL de NaOH (0,1 mol/L) foi adicionada à mistura, que, por fim, foi lavada com etanol, teve seu pH ajustado para ~7, depois foi filtrada e seca a 60°C por 24 horas, obtendo-se o óxido de grafeno modificado e reduzido pelos aminoácidos.

17. Esses aditivos obtidos e reivindicados são chamados de grafenos modificados com aminoácidos naturais, tais como, mas não restritos a: alfa-histidina, lisina, alfa-arginina, alfa-fenilalanina, beta-alanina, alfa-triptofano, alfa-ácido aspártico, alfa-ácido glutâmico, alfa-glutamina ou alfa-asparagina. Estes derivados foram inseridos em resinas poliméricas solúveis ou dispersáveis em água, à base de, mas não restritas ao, PVA, poli(acrilamida) (PAM) ou poli(etilenoglicol) (PEG).

18. Para inserção na resina, os aditivos foram dispersos em 10 mL de água, através da ultrassonicação, por 10 min. Essa dispersão foi misturada à resina, em concentrações de 0,1 a 1,0% de aditivo. Os filmes aditivados apresentaram espessuras entre 80 e 130 µm.

19. Através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - do inglês, *Fourier Transform Infrared*), foi possível analisar as modificações na estrutura química dos derivados de grafeno, ao passar pelo processo de oxidação e modificação covalente com os aminoácidos (Figura 2). O espectro revela que o óxido de grafeno apresenta uma larga banda entre 3400 e 3300 cm^{-1} , indicando a presença de grupos OH, e encontram-se picos referentes a grupos oxigenados, como C=O e C-O, em 1720 e 1040 cm^{-1} , respectivamente, confirmando presença de grupos funcionais oxigenados com a oxidação.

Com a modificação, esses grupos oxigenados permanecem com picos de menor intensidade e desaparecem com a redução química.

Adicionalmente, nota-se a presença de bandas próximas a 1503 cm^{-1} , referentes a dobramentos N-H, assim como, bandas relacionadas ao estiramento de ligações C-N e picos em torno de 600 cm^{-1} , indicando a presença de anéis aromáticos da estrutura dos aminoácidos.

20. O tratamento químico descrito nesta patente permite a inserção desse aditivo em resinas à base de água, com boa dispersão, formando filmes poliméricos flexíveis, homogêneos, e com boa transparência. O comportamento óptico desse material foi estudado através da espectrofotometria no Ultravioleta - visível (UV-Vis) (Figura 3). Os espectros UV-Vis do PVA puro e do compósito, com os dados de reflectância, revelam que o PVA, por ser transparente, praticamente não apresenta absorção na região do visível (380 - 800 nm), apresentando, apenas, uma leve absorção em torno de 280 nm, que pode estar relacionado à presença de transições entre bandas $\pi - \pi^*$ (Muhammad *et al.*, 2015). O filme contendo 1,0% de aditivo, em massa, absorveu cerca de 85% da radiação UV em 295 nm, dispersando apenas 50% da luz visível em 500nm, quando a resina era à base de PVA. Nota-se, ainda, que o aditivo apresenta grande absorção em 210 nm (UVC), cerca de 70% da radiação é absorvida nesse comprimento de onda. Embora essa não seja uma faixa de incidência de radiação solar na Terra, posto que é absorvida pela camada de ozônio, o aditivo serve como proteção UV em revestimento de artefatos utilizados em aplicações aeroespaciais, e, nessas situações, coopera também para dispersão antiestática nesses artefatos.

21. A redução química do aditivo, após a inserção covalente dos aminoácidos, possibilita a recuperação de parte da condutividade

elétrica perdida ao longo da oxidação. Com isso, o uso de agentes redutores de baixa toxicidade, ambientalmente amigáveis, confere semicondutividade elétrica ao aditivo, sem prejudicar sua dispersabilidade em água. Para exemplificação, filmes obtidos com a inserção do aditivo em resina de PVA apresentam semicondutividade na faixa de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, mesmo com baixas concentrações do aditivo (Figura 4).

22. A análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*) dos filmes foi realizada a fim de verificar a influência do aditivo na estabilidade térmica da resina (Figura 5). Como exemplificação, o termograma da resina de PVA apresenta, inicialmente, uma leve perda de massa abaixo dos 100°C , atribuída à evaporação de água absorvida durante a formação do filme. Observa-se, então, que o PVA, conforme já reportado na literatura (Ravari *et al.*, 2019), apresenta duas etapas de degradação térmica. A primeira etapa se inicia próximo a 264°C , quando ocorrem a eliminação dos grupos laterais hidroxila, as cisões da cadeia principal, e a formação de compostos voláteis, levando a uma perda de 76% da massa do polímero. A segunda etapa, com perda de massa bem menos significativa (7%), ocorre por volta dos 424°C , e está ligada à eliminação dos compostos formados e eliminação continuada dos grupos acetato residuais da polimerização. Com a adição do aditivo (em concentrações de 0,5% e 1,0%) à matriz polimérica, é possível perceber leve diminuição de 6% na temperatura inicial da primeira etapa de degradação; mas, no geral, nota-se com um comportamento muito similar ao da resina original, indicando uma estabilidade do compósito após uso do aditivo modificado.

23. O aditivo feito com o óxido de grafeno, modificado com aminoácidos, mostra excelente desempenho como absorvedor de radiação UV, podendo ser inserido em resinas à base de água, formando filmes estrutural e termicamente estáveis, somando boas propriedades ópticas e elétricas, com resultados que o colocam como um aditivo semicondutor absorvedor UV competitivo com os já comercializados, e com um processo de produção ambientalmente amigável, para ser usado em preparações à base de água.

24. As referências bibliográficas utilizadas nesse estudo são listadas a seguir.

25. Mallakpour, S.; Abdolmaleki, A.; Borandeh, S. **Covalently functionalized graphene sheets with biocompatible natural amino acids.** *Applied Surface Science*, 307:533-542, 2014.

26. Chen, D.; Li, L.; Guo, L. **An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid.** *Nanotechnology*, 22:325-601, 2011.

27. Chen, W.; Yan, L.; Bangal, P. R. **Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds.** *J. Phys. Chem.*, 114:19885-19890, 2010.

28. Liu, J.; Kim, G.-H.; Xue, Y.; Kim, J. Y.; Baek, J.-B.; Durstock, M.; Dai, L. **Graphene oxide nanoribbon as hole extraction layer to enhance efficiency and stability of polymer solar cells.** *Advanced Materials*, 26:786-790, 2014.

29. Kundu, D.; Mukherjee, R. **UV absorbing transparent sol-gel derived coatings on glass.** *Journal of Materials Science Letters*, 22:1647-1649, 2003.

30. Mahltig, B.; Böttcher, H.; Rauch, K.; Dieckmann, U.; Nitsche, R.; Fritz, T. **Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers.** *Thin Solid Films*, 485:108, 2005.

31. Saravanan, N.; Rajasekar, R.; Mahalakshmi, S.; Sathishkumar, T. P.; Sasikumar, K. S. K. **Graphene and modified graphene-based polymer nanocomposites - a review.** *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2014.

32. Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S.; Seal, S. **Graphene based materials: past, present and future.** *Progress in Materials Science*, 56(8):1178-1271, 2011.

33. Muhammad, F. F.; Aziz, S. B.; Hussein, S. A. **Effect of the dopant salt on the optical parameters of PVA:NaNO₃ solid polymer electrolyte.** *Journal Material Science: Mater Electron*, 26:521-529, 2015.

34. Ravari, F.; Noori, M.; Ehsani, M. **Thermal stability and degradation kinetic studies of PVA/RGO using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods.** *Fibers and Polymers*, 20:472-480, 2019.

REIVINDICAÇÕES

- 1) Método para proteção concomitante contra danos provocados por radiação ultravioleta e risco de acumulação de eletricidade estática em resinas à base de água, **caracterizado por** folhas de grafeno de superfície modificada por inserção química de grupos derivados de aminoácidos.
- 2) Uma composição de revestimento ou tinta, à base de água, incluindo resina solúvel em água, ou dissolvida em água como principal diluente, **caracterizado por** uma composição de tinta ou revestimento em emulsão, usando água como meio dispersante, e um aditivo, constituído de folhas de grafeno de superfície modificada por inserção química de grupos derivados de aminoácidos, apresentando estrutura geral conforme Figura 1.
- 3) A composição aquosa de tinta ou revestimento, de acordo com a Reivindicação 2, **caracterizada por** conter de 0,01 a 5% em massa do aditivo de grafeno modificado, especificado na Reivindicação 1.

DESENHOS

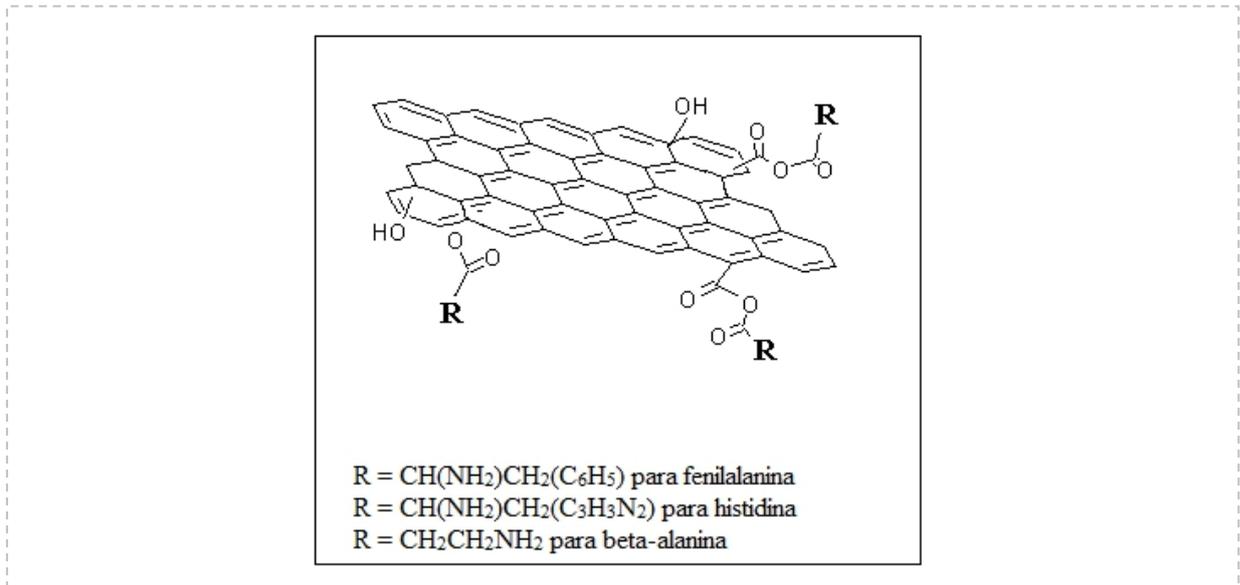


Figura 1

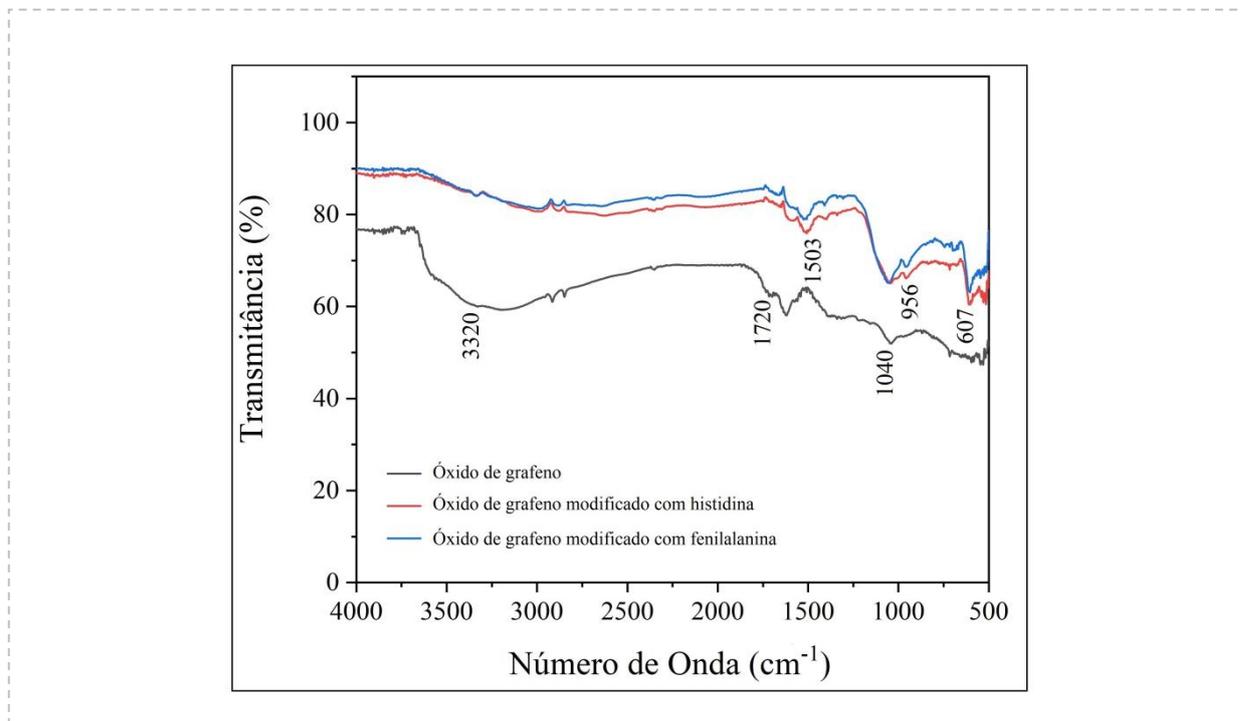


Figura 2

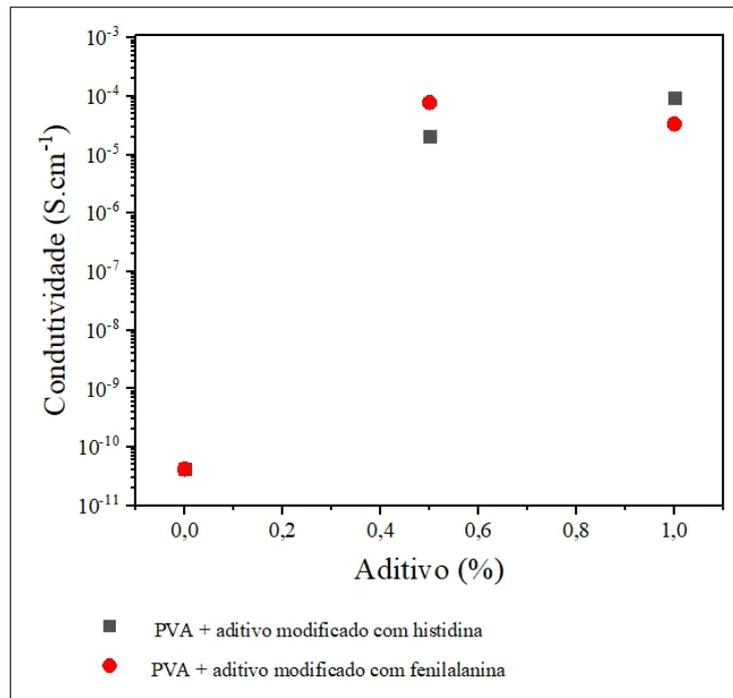


Figura 3

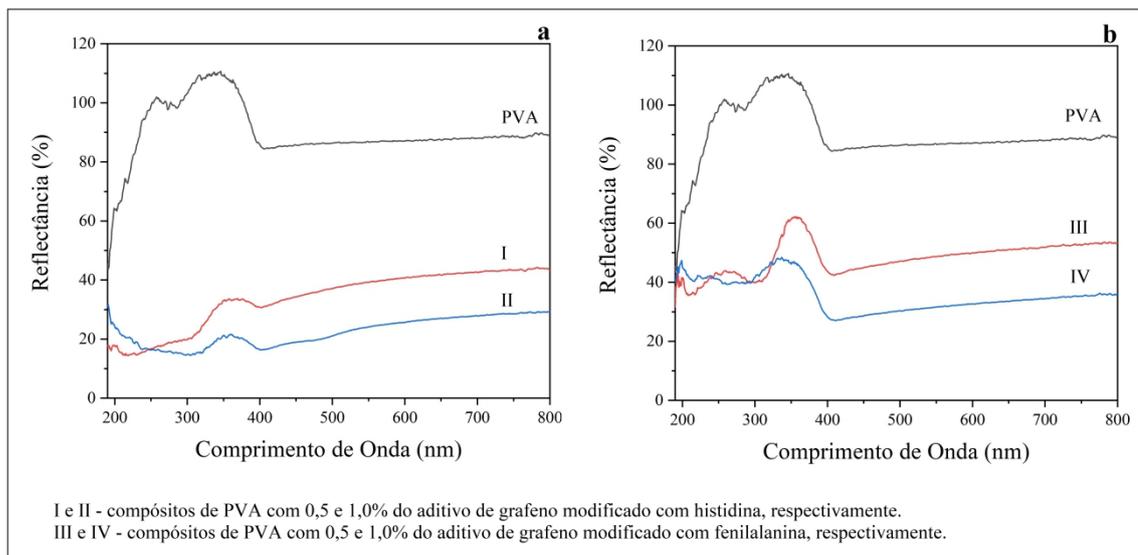


Figura 4

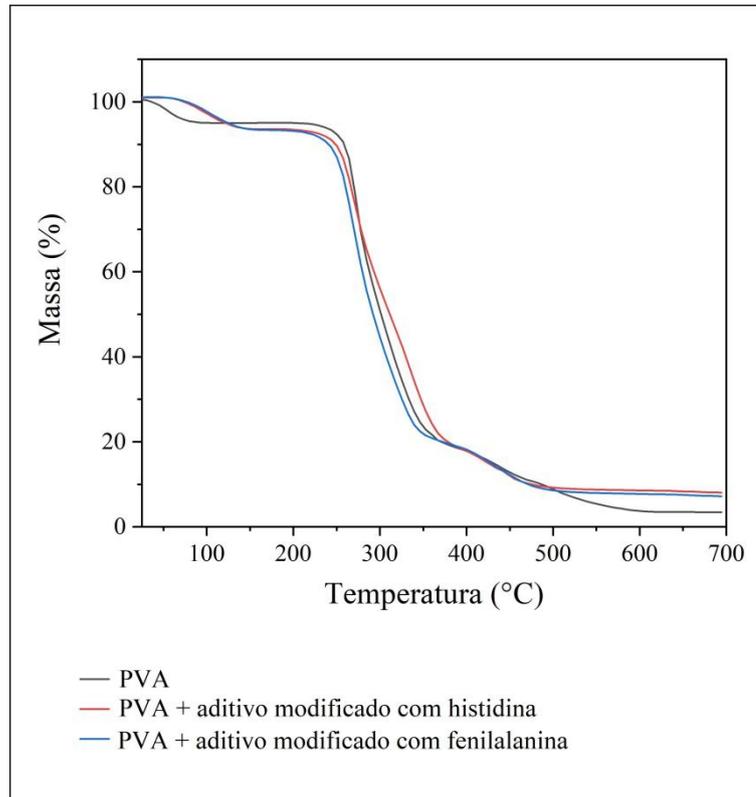


Figura 5

RESUMO**MÉTODO PARA PROTEGER RESINAS À BASE DE ÁGUA CONTRA DANOS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E ACUMULAÇÃO DE ELETRICIDADE ESTÁTICA**

Essa patente de invenção apresenta um aditivo para proteção à radiação UV, aplicado a resinas à base de água, consistindo de folhas de grafeno quimicamente modificadas. O uso deste material, em sua forma não modificada, é extremamente dificultado pela insolubilidade em, praticamente, todos os solventes comuns. Reações de oxidação, realizadas em condições adequadas, podem gerar óxidos de grafeno dispersáveis em água, porém, as dispersões assim obtidas são instáveis, e, quando da incorporação a matrizes polares, os filmes não apresentam boa homogeneidade. A modificação do óxido de grafeno com aminoácidos, bem como, posterior redução do grafeno modificado com agentes redutores de baixa toxicidade, torna possível a obtenção de um aditivo com excelente dispersão em água e que se mantém disperso em matrizes à base de água, além de conferir semicondutividade à matriz aditivada. A aplicação dos aditivos multifuncionais propostos traz muitas vantagens do ponto de vista ambiental, mas também, pode ser atraente do ponto de vista econômico, pois a preparação destes é feita com insumos de baixo custo e abundantes.