



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

(21) BR 102014026737-9 A2

(22) Data do Depósito: 24/10/2014

(43) Data da Publicação: 02/08/2016



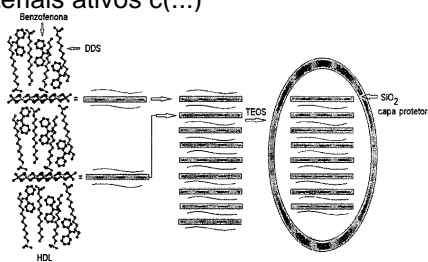
(54) **Título:** PROCESSO DE REVESTIMENTO DE MATERIAIS LAMELARES PARA EVITAR LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIE INTERCALADAS ATIVAS

(51) **Int. Cl.:** C01B 33/18; C01B 33/12; B82B 3/00

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

(72) **Inventor(es):** FERNANDO WYPYCH, ANA CRISTINA TRINDADE CURSINO

(57) **Resumo:** PROCESSO DE REVESTIMENTO DE MATERIAIS LAMELARES PARA EVITAR LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIES INTERCALADAS ATIVAS refere-se ao desenvolvimento de um revestimento em forma de camada protetora de sílica amorfa de dimensões nanométricas, sobre materiais lamelares naturais e/ou sintéticos, os quais estão intercalados com espécies ativas, caracterizado pela hidrólise básica em pH controlado de TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  tetraetilortosilicato), no intuito de se produzir uma camada protetora de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) amorfa ao redor de materiais lamelares diversos para evitar a lixiviação de espécies intercaladas, e o processo se aplica a quaisquer materiais lamelares que sejam estáveis nas condições do desenvolvimento do revestimento de sílica amorfa em sua superfície, com o objetivo do desenvolvimento de um revestimento fino, resistente, transparente e inerte, capaz de impedir reações de troca iônica das espécies intercaladas e aquelas, presentes no meio externo, preservando as propriedades funcionais das espécies intercaladas e impedindo que estas sejam liberadas ao meio, maximizando a sua funcionalidade, além de evitar contatos dos materiais ativos c(...)



## **PROCESSO DE REVESTIMENTO DE MATERIAIS LAMELARES PARA EVITAR LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIES INTERCALADAS ATIVAS**

[001] A presente invenção refere-se ao desenvolvimento de um revestimento em forma de camada protetora de sílica amorfa de dimensões nanométricas, sobre materiais lamelares naturais e/ou sintéticos, os quais estão intercalados com espécies ativas, para evitar a lixiviação de espécies intercaladas. O processo se aplica a quaisquer materiais lamelares que sejam estáveis nas condições do desenvolvimento do revestimento de sílica amorfa em sua superfície. O objetivo principal do desenvolvimento de um revestimento fino, resistente, transparente e inerte, é impedir reações de troca iônica das espécies intercaladas e aquelas, presentes no meio externo. Desta forma é possível preservar as propriedades funcionais das espécies intercaladas e impedir que estas sejam liberadas ao meio, maximizando a sua funcionalidade, além de evitar contatos dos materiais ativos com a pele, como aquelas relacionadas às aplicações cosméticas de materiais lamelares naturais e/ou sintéticos funcionais (Ex.: protetor solar).

[002] Compostos de intercalação são constituídos de matrizes lamelares, intercalados com espécies químicas, com funções variadas, sendo desta forma veículos de uma série de compostos que são aplicados em vários ramos que vão desde a indústria de cosméticos, medicina, até cargas em materiais poliméricos. Especificamente podemos citar os materiais lamelares como sendo aplicados na formulação de medicamentos de liberação lenta, na catálise, como carreadores de fertilizantes e herbicidas, adsorventes variados, no tratamento de águas residuais, entre outros (C. Del Hoyo, Applied Clay Science 36 (2007) 103). Mais recentemente, esses materiais passaram a

possibilitar o uso de espécies antes consideradas nocivas a saúde humana, como é o caso dos protetores solares e cosméticos (A.C.T. Cursino, A.S. Mangrich, J.E.F.C. Gardolinski, N. Mattoso, F. Wypych, J. Braz. Chem. Soc. 22 (2011) 1183; A.C.T. Cursino; L.S. Lisboa, A.S. Pyrrho; V.P. Sousa, F. Wypych. J. Colloid and Interface Sci., 397 (2013) 88). Essa intercalação permite que a fase ativa, anteriormente utilizada no veículo o qual era aplicado diretamente na pele, passasse a ser intercalada entre lamelas da fase inorgânica, portando minimizando o seu contato com a pele e assim prevenindo alergias e dermatites de contato. Apesar dessas vantagens, os materiais lamelares ainda apresentam alguns problemas como a possibilidade de que essas fases ativas intercaladas sejam trocadas com o meio ambiente, por mecanismos variados.

[003] A maioria dos processos que utilizam corantes, pigmentos e fases ativas na indústria de alimentos, polímeros, cosméticos, entre outros, fazem uso das fases puras o que causa uma série de problemas que podem ser parcialmente sanados pela imobilização dessas espécies ativas em compostos lamelares. Mesmo estes possuem ainda o problema de que as fases podem ser lixiviadas ou trocadas por espécies do meio.

[004] Materiais lamelares naturais e/ou sintéticos possuem variadas aplicações industriais, porém possuem a propriedades de perder lentamente as suas funções, após reações de troca iônica das espécies intercaladas com aquelas presentes no meio externo. É indispensável que durante o uso desses materiais lamelares, as espécies intercaladas funcionais sejam preservadas no seu interior, fato que somente é possível após a criação de um revestimento (camada protetora) ao redor do cristal lamelar. Os materiais lamelares necessitam ser resistentes à preparação do revestimento e a mesma precisa

garantir que as funções dos materiais lamelares ativos não sejam afetadas, seja atóxica e que seja suficientemente resistente ao ataque que esses materiais irão estar sujeitos durante o seu uso.

[005] Para cumprir todas essas funções, este relatório descreve processo de formação de um revestimento protetor de sílica amorfa, o qual é produzida a partir da hidrólise básica de tetraetilortosilicato ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - TEOS) no intuito de se produzir uma camada protetora de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) amorfa ao redor de materiais lamelares diversos, para evitar perdas das espécies intercaladas. A reação utilizada no presente processo foi desenvolvida em 1968 (W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, J. Colloid Interface Sci., 26 (1968) 62) e é amplamente utilizada na indústria porém não para a proteção de compostos lamelares, no intuito de preservar suas espécies intercaladas. O processo se aplica a quaisquer materiais lamelares que sejam estáveis nas condições do desenvolvimento do revestimento de sílica amorfa em sua superfície. O revestimento obtido tem a característica de ser fino, resistente, transparente e inerte, e é capaz impedir reações de troca iônica das espécies intercaladas e aquelas, presentes no meio externo. Desta forma é possível preservar as propriedades funcionais das espécies intercaladas e impedir que estas sejam liberadas ao meio, maximizando a sua funcionalidade, além de evitar contatos dos materiais ativos com a pele, como aquelas relacionadas às aplicações cosméticas de materiais lamelares naturais e sintéticos funcionais; exemplo moléculas com função de protetor solar. Uma vantagem desse processo é a possibilidade de que a espessura desse revestimento seja controlada, a partir da escolha das condições da sua preparação e concentrações utilizadas.

[006] Outra vantagem do presente processo consiste na selagem dessas partículas com sílica amorfa a qual desta forma cria uma camada protetora, que inibe os processos de troca com o meio ambiente, sem intervir na sua atividade. O processo mantém todas as propriedades dos materiais lamelares com a propriedade de formar um filme inerte na sua superfície que inibe ou impede a sua interação com o meio ambiente. O processo é ambientalmente correto e gera um filme que aumenta a estabilidade do material, aumentando a sua validade e a sua estabilidade química, térmica e mecânica. Para materiais cosméticos, a fases ativa não entra em contato com a pele, inibindo ou eliminando totalmente problemas de dermatites de contato ou migração para o extrato córneo.

[007] A figura 1 mostra, de forma esquemática, a reação do material lamelar com TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - tetraetilortosilicato).

[008] A figura 2 mostra etapas do processo de revestimento com o preparo do material lamelar a recobrir, as reações com TEOS e o material recoberto.

[009] O Processo de Revestimento de Materiais Lamelares para Evitar Lixiviação de Espécies Intercaladas Ativas, descrita neste relatório, é caracterizado pela hidrólise básica em pH controlado de TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - tetraetilortosilicato), no intuito de se produzir uma camada protetora de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) amorfa ao redor de materiais lamelares diversos, para evitar perdas das espécies intercaladas. A hidrólise básica em pH controlado é realizada pela ação de aminas de comprimento de cadeia diversas, hidróxidos de metais alcalinos ou hidróxido de amônio. O pH da hidrólise situa-se entre 7 e 11, tendo melhor desempenho entre 7,5 e 10.

[010] Os materiais, a serem revestidos, são produzidos em solução etanólica ou hidroetanólica com várias proporções de etanol/água ou mistura de água em várias proporções de solventes miscíveis ou outros alcoóis de cadeia curta (entre 1 e 4 átomos de carbono).

[011] As reações são processadas com TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - tetraetilortosilicato) tendo pureza entre 70 e 100 % (ideal 98%), adição lenta sob agitação mecânica ou de um banho de ultra-som. A utilização de TEOS é em proporções variadas, podendo se controlar a espessura da camada de sílica amorfa obtida. As reações são processadas em temperatura entre 10 e 95°C; tendo melhor rendimento na temperatura de 25°C. Os produtos indesejados são removidos por repetidas lavagens com soluções etanólicas ou hidroetanólicas com várias proporções de etanol/água ou mistura de água em várias proporções de outros alcoóis de cadeia curta, entre 1 e 4 átomos de carbono, ou solventes miscíveis.

[012] Os materiais, na forma de pó, são obtidos após processo de lavagem, centrifugação e secagem na temperatura entre 25 e 150°C, dependendo da matriz e da solução de lavagem utilizados.

[013] A camada de sílica amorfa obtida protege o material de processos de perda de atividade e do contato com a pele, alimentos, etc, aumentando o seu tempo de vida, sem interferir na sua funcionalidade.

[014] O processo é universal e adaptável a qualquer material lamelar natural e/ou sintético no qual se queira proteger a superfície, através da formação de uma camada protetora nanométrica de sílica inerte e transparente.

[015] Os exemplos abaixo se devem à síntese de hidróxidos duplos lamelares sintéticos, os quais são intercalados com o ânion surfactante

dodecilsulfato e o material adsolubilizado com a benzofenona. O material ativo com bloqueador de radiação ultravioleta assim composto, apesar da baixa possibilidade de interagir com a pele, pode ser blindado com uma camada de sílica amorfa, obtida a partir da hidrólise básica de tetraetilortosilicato (TEOS). Apesar de somente esse exemplo ser descrito, o procedimento é universal e pode ser aplicado a qualquer material lamelar que necessite de uma camada protetora de sílica amorfa inerte e que seja estável na preparação dessa camada (Figura 2).

#### **Exemplo 1: Síntese do hidróxido duplo lamelar – HDL/DDS.**

[016] Uma solução contendo proporções 1:3 de cloreto de alumínio e cloreto de magnésio foi preparada em água e um excesso de 3 vezes de dodecilsulfato (DDS) de sódio foi adicionado (excesso em relação à capacidade de reter ânions). A reação foi conduzida à temperatura ambiente, sob agitação e atmosfera de nitrogênio e o pH final fixado em 10. O sólido branco obtido foi lavado 5 vezes com água destilada e seco à 50°C por um período de 24 horas, obtendo o composto  $Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(DDS)_{0,25}.nH_2O$ .

#### **Exemplo 2: Reações de “adsolubilização” da benzofenona no HDL/DDS**

[017] Como matriz lamelar para a adsolubilização da benzofenona foi utilizado HDL/DDS sintetizado como descrito no exemplo 1. Adicionou-se 2 mmol de HDL/DDS a 8 mmol de benzofenona (excesso 4 vezes). A mistura foi colocada no forno de micro-ondas com potência 40% durante 4 minutos. Posteriormente, o produto (chamado de HDSBZM) foi lavado por 3 vezes com éter etílico, centrifugado a 4000 rpm durante 5 minutos e seco a temperatura ambiente (HDL/DDS-BZ).

**Exemplo 3.1: Recobrimento dos compostos HDL/DDS e HDL/DDS-BZ com uma camada de sílica amorfa.**

[018] Suspendeu-se 25 mg de cada um dos compostos sintetizados nos exemplos 1 (HDL/DDS) e no exemplo 2 (HDL/DDS-BZ) em uma mistura de 15 mL de etanol e 5 mL de água destilada. Nessa mistura adicionou-se 1 mL de amônia a 25% (m/v) e a mistura foi levada a um banho de ultrassom comercial por 15 minutos à temperatura ambiente. Uma solução de TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) em etanol (4 mL de uma solução à 3,5 % (m/v)) foi lentamente adicionada à suspensão (1 mL/hora). A mistura foi agitada por 6 horas, o material sólido separado por centrifugação a 4000 rpm, lavado repetidamente com 2 mL de etanol, resuspenso e centrifugado e o processo repetido com 2 mL de água. O material resultante foi seco a 60°C por 12 horas.

**Exemplo 3.2: Recobrimento dos compostos HDL/DDS e HDL/DDS-BZ com uma camada de sílica amorfa.**

[019] 500 mg de cada um dos compostos sintetizados nos exemplos 1 (HDL/DDS) e no exemplo 2 (HDL/DDS-BZ) foram dispersos em uma mistura de 20 mL de etanol, 9 mL de água e 0,5 mL de uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 25%. Após sonicação em um banho de ultra-som comercial, foram adicionados lentamente, 0,5 mL de TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) à 98% (m/v). O meio reacional foi deixado em repouso por 60 minutos e em seguida centrifugado a 4000 rpm e lavado repetidamente com etanol e água. O material resultante foi seco a 60°C por 12 horas.

**Exemplo 3.3 – Recobrimento dos compostos HDL/DDS e HDL/DDS-BZ com uma camada de sílica amorfa.**



[020] 80 mg de cada um dos compostos sintetizados nos exemplos 1 (HDL/DDS) e no exemplo 2 (HDL/DDS-BZ) dispersos com o auxílio de um banho de ultrassom comercial por 90 minutos em 50 mL de etanol. Em seguida adicionou-se 1,4 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a 28% (m/v) e 0,2 mL de TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) a 98% (m/v) e a mistura foi sonicada por mais 90 minutos. A suspensão foi centrifugada a 3000 rpm por 10 minutos e o solvente descartado. As partículas foram dispersas em 50 mL de etanol e dispersas com ultrassom por 15 minutos, sendo o processo repetido por 3 vezes. Outro procedimento foi adotado no qual todos os passos da reação foram idênticos com exceção do volume de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e de TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) que foram respectivamente de 3,5 mL e 0,5 mL. Diferentes espessuras da camada de sílica foram observadas para os dois procedimentos descritos no exemplo 3.3. A reação simplificada para a hidrólise do TEOS em meio alcalino e adotada em cada um dos exemplos descrito acima é:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

## REIVINDICAÇÕES

**1. PROCESSO DE REVESTIMENTO DE MATERIAIS LAMELARES PARA EVITAR LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIES INTERCALADAS ATIVAS** caracterizado por compreender:

- Produção de materiais a serem revestidos, em solução alcoólica ou hidroalcoólica com várias proporções de álcool/água;
- Hidrólise básica em pH controlado de TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - tetraetilortosilicato) e a hidrólise básica em pH controlado ser realizada pela ação de amins de comprimento de cadeia diversas, hidróxidos de metais alcalinos ou hidróxido de amônio, e o pH da hidrólise situar-se entre 7 e 11;
- Reações serem processadas com TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - tetraetilortosilicato) tendo pureza entre 70 e 100 %;
- Adição lenta do TEOS sob agitação mecânica ou de um banho de ultra-som;
- Utilização de TEOS ser em proporções variadas;
- Reações processadas em temperatura entre 10 C e ponto de ebulição da mistura reacional;
- Remoção de produtos indesejados por repetidas lavagens com soluções alcoólicas ou hidroalcoólicas com várias proporções de álcool/água;
- Lavagem, centrifugação e secagem dos materiais, na forma de pó, na temperatura entre 25 e 150 C.

**2. PROCESSO DE REVESTIMENTO DE MATERIAIS LAMELARES PARA EVITAR LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIES INTERCALADAS ATIVAS**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos materiais, a serem revestidos, serem produzidos em mistura de água em várias proporções de solventes miscíveis;

**3. PROCESSO DE REVESTIMENTO DE MATERIAIS LAMELARES PARA EVITAR LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIES INTERCALADAS ATIVAS**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos materiais, a serem revestidos, serem produzidos em alcoóis de cadeia curta, entre 1 e 6 átomos de carbono.

**4. PROCESSO DE REVESTIMENTO DE MATERIAIS LAMELARES PARA EVITAR LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIES INTERCALADAS ATIVAS**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - tetraetilortosilicato) ter pureza entre 70 e 100 % ;

**5. PROCESSO DE REVESTIMENTO DE MATERIAIS LAMELARES PARA EVITAR LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIES INTERCALADAS ATIVAS**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelas reações serem processadas em temperatura 10 C e ponto de ebulição da mistura reacional;

**6. PROCESSO DE REVESTIMENTO DE MATERIAIS LAMELARES PARA EVITAR LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIES INTERCALADAS ATIVAS**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela remoção de produtos indesejados ser pela mistura de água em várias proporções de outros alcoóis de cadeia curta, entre 1 e 6 átomos de carbono;

**7. PROCESSO DE REVESTIMENTO DE MATERIAIS LAMELARES PARA EVITAR LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIES INTERCALADAS ATIVAS**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela remoção de produtos indesejados ser por solventes miscíveis e inertes ao ataque da camada de sílica.

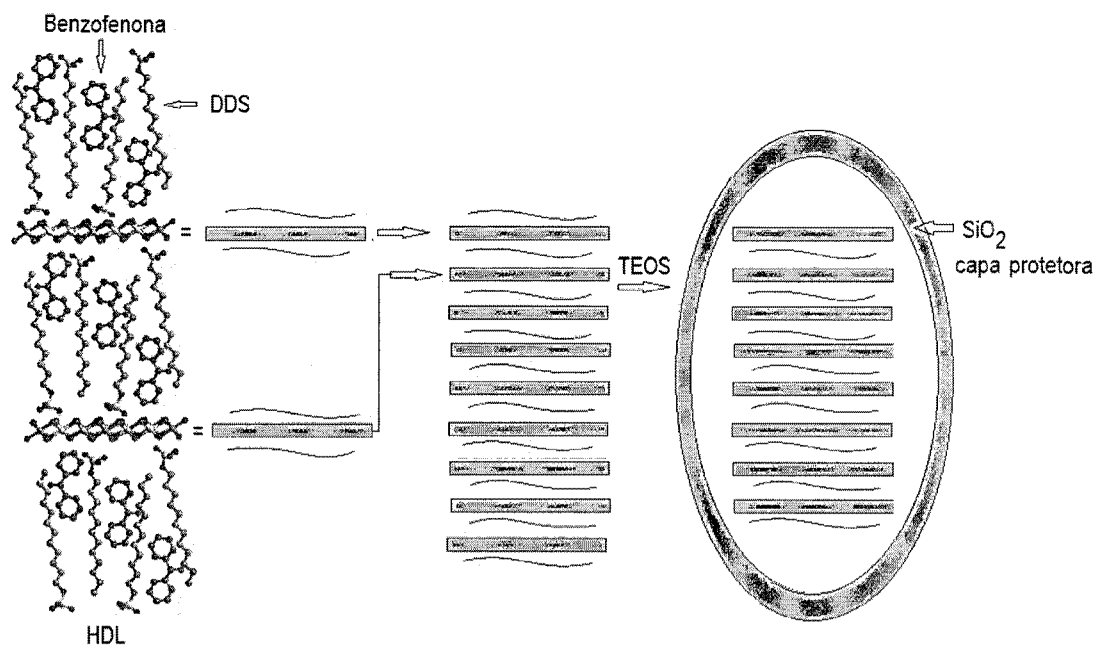


Fig.1

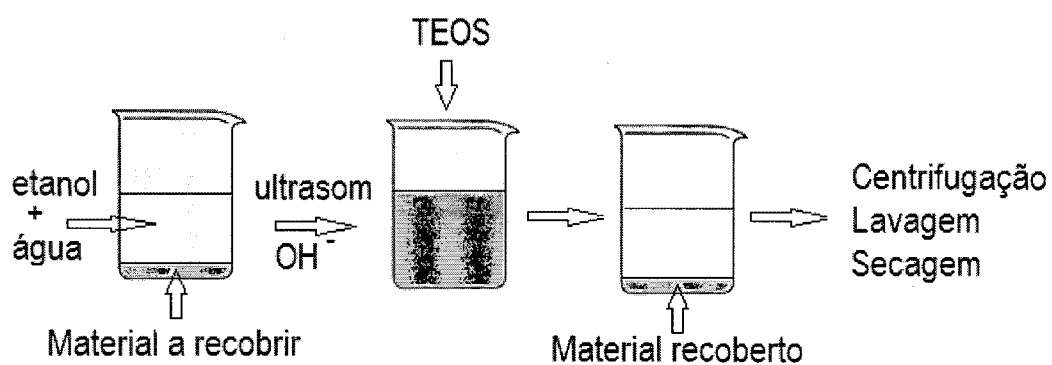


Fig.2

## RESUMO

**PROCESSO DE REVESTIMENTO DE MATERIAIS LAMELARES PARA EVITAR LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIES INTERCALADAS ATIVAS** refere-se ao desenvolvimento de um revestimento em forma de camada protetora de sílica amorfa de dimensões nanométricas, sobre materiais lamelares naturais e/ou sintéticos, os quais estão intercalados com espécies ativas, caracterizado pela hidrólise básica em pH controlado de TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - tetraetilortossilicato), no intuito de se produzir uma camada protetora de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) amorfa ao redor de materiais lamelares diversos para evitar a lixiviação de espécies intercaladas, e o processo se aplica a quaisquer materiais lamelares que sejam estáveis nas condições do desenvolvimento do revestimento de sílica amorfa em sua superfície, com o objetivo do desenvolvimento de um revestimento fino, resistente, transparente e inerte, capaz de impedir reações de troca iônica das espécies intercaladas e aquelas, presentes no meio externo, preservando as propriedades funcionais das espécies intercaladas e impedindo que estas sejam liberadas ao meio, maximizando a sua funcionalidade, além de evitar contatos dos materiais ativos com a pele.