



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



* B R 1 0 2 0 1 9 0 1 3 8 1 1 B 1 *

(11) BR 102019013811-4 B1

(22) Data do Depósito: 03/07/2019

(45) Data de Concessão: 20/08/2024

(54) Título: NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS

(51) Int.Cl.: B65D 65/46; C08L 67/04; C08K 3/02.

(52) CPC: B65D 65/466; C08L 67/04; C08K 2003/023.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) Inventor(es): SEVERINO ALVES JUNIOR; GLÓRIA MARIA VINHAS; IVO DIEGO DE LIMA SILVA; ROBERTA CLÁUDIA SANTOS NEVES; LEANDRO ARAÚJO DE AZEVEDO; MARCOS VINÍCIUS DA SILVA PAULA.

(57) Resumo: NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS É divulgado nesta patente de invenção um nanocompósito polimérico formado pela policaprolactona com nanopartículas de MCM-48 modificadas com 3-(aminopropil)triétoxissilano para ser utilizado em embalagem de alimentos, podendo também ampliar suas aplicações em função da estabilidade desse novo material à irradiação gama. Além do mais o filme do nanocompósito apresentou uma maior permeabilidade ao vapor de água em comparação com o filme da policaprolactona.

NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS

01. A presente patente de invenção aborda a obtenção de um nanocompósito (NC), formado pela policaprolactona (PCL) com nanopartículas (NPs) de MCM-48 modificadas com 3-(aminopropil)trietoxissilano (APTES) (MCM-48-NH₂), para ser utilizado em embalagens de alimentos.

02. A PCL é um polímero termoplástico, sintético, composta por unidades de hexanoato ligadas por ligações ésteres. É um polímero hidrofóbico, semicristalino podendo atingir até 69% de grau de cristalinidade.

03. Sendo comercialmente disponível, biocompatível, biodegradável e com baixa temperatura de cristalização e fusão. A principal propriedade da PCL é a sua biocompatibilidade, a qual torna o material bastante interessante para aplicações como implantes, sistema de liberação controlada de fármacos e *scaffolds* na engenharia de tecidos, dentre outras.

04. Porém tendo aplicações também na microeletrônica, embalagens e no setor agrícola.

05. A PCL é degradada por microrganismos e enzimas, sendo degradada por período de meses a anos dependendo de sua massa molecular, grau de cristalinidade e condições de degradação.

06. No corpo humano a PCL é degradada via hidrólise das ligações ésteres.

07. No entanto, a PCL possui baixas propriedades termomecânicas.

08. Uma estratégia a ser adotada para solucionar essa situação consiste na adição nanomateriais inorgânicos ao polímero, obtendo nanocompósitos (NCs).

09. Entre os nanomateriais que podem ser adicionados a PCL, pode ser feito o uso das nanopartículas biocompatíveis de MCM-48 (MCM-48).

10. Estes materiais possuem estruturas ordenadas porosas de óxido de silício (SiO_2), contando com a presença de grupos silanóis (Si-OH). As nanopartículas de MCM-48 (MCM-48) têm uma estrutura cúbica indexada no grupo espacial $1a3d$ possuindo 2 redes interpenetrantes e uma alta estabilidade térmica o que justifica sua adição como agente promotor da estabilidade térmica de polímeros.

11. Na escala nanométrica, os materiais possuem uma alta área e volume superficial apresentando propriedades químicas e físicas distintas dos mesmos materiais que estão na escala micro ou macro.

12. Todavia, tais materiais possuem a alta tendência de se aglomerar, o que pode vir a inviabilizar a dispersão na matriz polimérica, comprometendo as propriedades esperadas para o material.

13. Contudo, tal dispersão pode ser melhorada com a modificação da superfície das NPs a partir de moléculas surfactantes ou outros modificadores estabilizando e melhorando a dispersão das NPs na matriz polimérica.

14. O que torna promissora a utilização de MCM-48 para formar NCs com a PCL, visando obter materiais com melhores propriedades termomecânicas para aplicações biomédicas, no setor de embalagens e outras aplicações.

15. Algumas metodologias têm sido descritas na literatura para a obtenção de NCs da PCL com SiO_2 confecção de sistemas constituídos de tecidos de algodão revestidos por polímeros de coordenação (Kong, J.; Yu, Y.; Pei, X.; Han, C.; Tan, Y.; Dong, L. International Journal of Biological Macromolecules. 2017, 102, 1304-1311; Bota, J.; Krehula, L. K.; Katančić, Z.; Brozović, M.; Hrnjak-Murčić, Z. Journal of Adhesion

Science and Technology. 2017, 31). As patentes US 10294383 B2 e US8968699 B2 tratam também do desenvolvimento desses sistemas, contudo não há relacionado com a exposição desses materiais a radiação gama. Além do mais em nossa invenção foi utilizada a MCM-48 modificada com APTES que possui uma estrutura ordenada, diferente da sílica utilizadas nos sistemas prévios.

16. Assim, nesta patente de invenção é relatado a obtenção de um filme de NC a partir da PCL com MCM-48 modificada com APTES, para ser utilizado em embalagens de alimentos.

17. Os efeitos da esterilização via irradiação gama na dose de 25 kGy nas propriedades mecânicas e térmicas dos NCs são relatados.

18. A obtenção e procedimentos adotados, para avaliar os efeitos da irradiação gama na dose de 25 kGy sobre o NC formado pela PCL com MCM-48-NH₂ (PCL/MCM-48-NH₂), serão detalhadas a seguir.

19. Os filmes obtidos foram denominados de: filme de policaprolactona (PCL), filme de PCL com MCM-48-NH₂ (PCL/MCM-48-NH₂), filme de policaprolactona irradiado em 25 kGy (PCL-25 kGy), e filme de policaprolactona com MCM-48-NH₂ irradiado em 25 kGy (PCL/MCM-48-NH₂-25 kGy).

20. A síntese de MCM-48 foi realizada de acordo com a literatura com algumas modificações. Para a obtenção da MCM-48 foi utilizado: 0,5 gramas de Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), 2,05 gramas de F127 (Pluronic® F-127) diluído em 96 mL de água destilada, 43 mL de etanol (EtOH) e 10,05 gramas de solução de hidróxido de amônio à 29%, a mistura foi agitada até a homogeneidade, sendo adicionado em seguida 1,8 gramas de Tetraetilortosilicato (TEOS). A mistura obtida foi agitada por 10 minutos e mantida por repouso durante 12 horas a temperatura ambiente. Após isso, a mistura foi submetida a centrifugação à 10000 rpm durante 30 minutos. Com o sólido branco

obtido sendo recuperado e lavado com água destilada e centrifugado novamente, nas mesmas condições citadas anteriormente, para posteriormente ser submetido a secagem à 70 °C por 12 horas. Em seguida o sólido foi adicionado no reator de teflon com 8,5 mL de água destilada, submetendo o sistema a uma temperatura de 140 °C por 48 horas, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min em um forno programável. Após essa etapa o sólido obtido foi calcinado à 550 °C, por 4 horas, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min em um forno programável.

21. A MCM-48-NH₂ foi obtida com base em metodologia citada na literatura. Basicamente, 3 mL de APTES foi adicionado gota a gota numa suspensão formada por 1 grama de MCM-48 e 30 mL de tolueno seco, em atmosfera de nitrogênio. A mistura obtida foi refluxada por 24 horas. Após isso, a suspensão foi filtrada e lavada com etanol. O sólido resultante foi seco sob vácuo a temperatura ambiente, sendo obtidas as NPs funcionalizadas com APTES.

22. Filmes de PCL e PCL/MCM-48-NH₂, na concentração de 0,5% de MCM-48-NH₂ em relação a massa do polímero, foram obtidos por evaporação do solvente. Resumidamente, 0,0125 gramas de MCM-48-NH₂, foram adicionadas em 5mL de clorofórmio e dispersadas com auxílio de um banho de ultrassom por 30 minutos. Em seguida foi adicionada ao sistema, uma solução contendo 2,5 gramas de PCL e 50 mL de clorofórmio. A mistura foi agitada por 48 horas. Após o período de agitação, a mistura foi vertida numa placa de Petri e o solvente foi removido por evaporação lenta ao ar à temperatura ambiente.

23. Os filmes foram expostos a irradiação gama a partir de uma fonte de ⁶⁰Cobalto (taxa de 2,515 kGy/h), na dose de 25 kGy na presença de ar a temperatura ambiente.

24. As caracterizações dos materiais obtidos foram realizadas através de: Espectroscopia por absorção na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e ensaios de permeação ao vapor de água e propriedades mecânicas de tensão.

25. Visando uma melhor distribuição de MCM-48 na matriz de PCL, as mesmas foram modificadas com APTES (Figura 1). Após a modificação com o APTES, a interação entre as NPs e as cadeias de PCL ocorre via ligações de hidrogênio, estabelecida entre o grupo amina presentes nas NPs e o grupo carbonila da PCL. Além disso, os grupos hidroxilas de MCM-48 não modificadas podem formar ligações de hidrogênio com grupos carbonilas da PCL (Figura 1).

26. Os filmes de PCL e PCL/MCM-48-NH₂ apresentaram um aspecto homogêneo com coloração branca e levemente amarelada antes e após a exposição a irradiação gama, respectivamente (Figura 2).

27. A Figura 3 apresenta os espectros de FTIR para os filmes de PCL e PCL/MCM-48-NH₂, antes e após a exposição a irradiação gama na dose de 25 kGy.

28. A PCL exibiu um pico em 1722 cm⁻¹, referente ao modo de estiramento C=O da matriz polimérica, os picos em 2948 cm⁻¹ e 2868 cm⁻¹, foram originados das ligações C-H do polímero. Os filmes de PCL/MCM-48-NH₂, irradiados e não irradiados, exibiram espectros análogos ao da PCL. O mesmo comportamento espectral foi observado para a PCL irradiada na dose de 25 kGy.

29. Diante do exposto é possível afirmar que a estrutura química do polímero é preservada após a exposição dos filmes de PCL e PCL/MCM-48-NH₂ à irradiação gama na dose de 25 kGy.

30. Os filmes PCL e PCL/MCM-48-NH₂ tiveram um evento de perda de massa, entre 200 e 500 °C, que foi atribuído à decomposição térmica do polímero (Figura 4). Os filmes de PCL e PCL/MCM-48-NH₂ expostos à irradiação gama apresentaram o mesmo perfil de degradação térmica dos filmes não irradiados (Figura 4).

31. A Figura 5 apresenta a imagem de MET para o filme de PCL/MCM-48-NH₂. A imagem revelou que a MCM-48-NH₂, exibiu uma morfologia esférica, e em adição a imagem também exibiu a dispersão aleatória da MCM-48-NH₂ na matriz de PCL.

32. Os efeitos da irradiação gama nas propriedades mecânicas de tensão dos filmes de PCL e PCL/MCM-48-NH₂ são apresentados na Tabela 1. As propriedades avaliadas foram resistência à tração (σ) e módulo de elasticidade (ϵ). Os valores médios foram comparados pelo teste de Duncan, com nível de significância de 5%. O teste de Duncan verificou que a resistência à tração para os filmes de NCs irradiados e não irradiados, não apresentou variações estatísticas significativas, quando comparado com o valor médio apresentado para a PCL, o mesmo comportamento foi observado para o módulo. Revelando que a irradiação em 25 kGy não provocou alterações significativas nas propriedades mecânicas avaliadas.

Tabela 1: Propriedades mecânicas para os filmes de PCL e PCL/MCM-48-NH₂.

Amostra	σ (Mpa)	ϵ (MPa)
PCL	9,62 ± 1,18 ^a	175,30 ± 3,93 ^a
PCL/MCM-48-NH ₂	9,56 ± 0,65 ^a	179,96 ± 5,55 ^a
PCL/MCM-48-NH ₂ -25 kGy	9,01 ± 0,90 ^a	163,30 ± 12,80 ^a
PCL-25 kGy	9,08 ± 0,82 ^a	161,73 ± 8,88 ^a

Médias seguidas de letras iguais na vertical não diferem significativamente ($p > 0,05$) pelo teste de Duncan.

33. Os valores obtidos para Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) para os filmes de PCL e PCL/MCM-48-NH₂, são apresentados na Tabela 2. A Tabela 2 revela um aumento de 46,6% e 22% para a TPVA e PVA respectivamente, para o filme de PCL/MCM-48-NH₂ quando comparado com o filme de PCL.

34. Tais resultados podem ser explicados pela presença de MCM-48-NH₂ na matriz de PCL, as quais contem grupos polares em suas estruturas favorecendo maiores interações com moléculas de água. Mali e colaboradores ressaltam que filmes com elevada permeabilidade podem ser utilizados na embalagem de vegetais frescos e em aplicações biomédicas.

Tabela 2: TPVA e PVA para os filmes de PCL e PCL/MCM-48-NH₂.

Amostra	TPVA (g.h ⁻¹ .m ⁻²)	PVA ((g.h ⁻¹ .m ⁻¹ .Pa ⁻¹).10 ⁷)
PCL	6,34 ± 0,34	4,27 ± 0,23
PCL/MCM-48-NH ₂	9,30 ± 0,49	5,21 ± 0,22

35. A seguir será apresentada uma breve descrição das figuras utilizadas nesta patente de invenção. As características e vantagens da presente invenção se tornarão aparentes na descrição detalhada das características e resultados preferidos da invenção, com referências as figuras anexas.

36. Figura 1. Interações estabelecidas entre PCL com MCM-48-NH₂.

37. Figura 2. Aspecto visual dos filmes de PCL e PCL/MCM-48-NH₂ antes e após a exposição a irradiação gama.

38. Figura 3. Espectro de FTIR para os filmes de (a) PCL, (b) PCL/MCM-48-NH₂, (c) PCL-25 kGy, (d) PCL/MCM-48-NH₂-25 kGy.

39. Figura 4. Curva de TGA para os filmes de (a) PCL, (b) PCL/MCM-48-NH₂, (c) PCL-25 kGy, (d) PCL/MCM-48-NH₂-25 kGy.

40. Figura 5. Imagem de TEM para o filme PCL/MCM-48-NH₂.

41. A seguir será apresentado as referências utilizadas para confecção desta patente de invenção.

42. Labet, M.; Thilemans, W. **Synthesis of polycaprolactone a review.** *Chemical Society Reviews*, vol. 38, p. 3484-3504, 2009.

43. Elen, K.; Murariu, M.; Peetersb, R.; Dubois, P.; Mullensa, J.; Hardya, A.; VAN, B. M. **Towards high-performance biopackaging: barrier and mechanical properties of dual-action polycaprolactone/zinc oxide nanocomposites.** *Polymers advanced Technologies*, v. 23, p. 1422-1428, 2011.

44. Woodruff, M. A.; Hutmacher, D. W. **The return of a forgotten polymer-Polycaprolactone in the 21 st century.** *Progress in Polymer Science*, v. 35, p. 1217-1256, 2010.

45. Mallakpour, S.; Nouruzi, N. **Effect of modified ZnO nanoparticles with biosafe molecule on the morphology and physiochemical properties of novel polycaprolactone nanocomposites.** *Polymer*, v. 89, p. 94-101 2016.

46. Kim, T.; Chung, P.; Lim, V. S. **Facile Synthesis of Monodisperse Spherical MCM-48 Mesoporous Silica Nanoparticles with Controlled Particle Size.** *Chemistry of Materials*, v. 22, p. 5093-5104, 2010.

47. Mallakpour, S.; Behranvand, V. **Nanocomposites based on biosafe nano ZnO and different polymeric matrixes for antibacterial,**

optical, thermal and mechanical applications. European Polymer Journal, v. 84, p. 377-403, 2016.

48. Bahramia, Z.; Badieia, A.; Atyabi, F. **Surface functionalization of SBA-15 nanorods for anticancer drug delivery.** Chemical Engineering Research and Design, v. 92, p. 1296-1303, 2014.

49. Cortés, L. M.; Hermosillo, I. P.; López, R. O.; Schulz, J. M. E.; Mendoza, C. F.; Uribe, A. C.; Ortiz, A. D. **APTES-Functionalization of SBA-15 Using Ethanol or Toluene: Textural Characterization and Sorption Performance of Carbon Dioxide.** Journal of the Mexican Chemical Society, v. 61, p. 273-281, 2017.

50. Barra, D. F.; Lugao, A. B.; Kai, J.; Brito, H. F.; **Highly luminescent polycaprolactone films doped with luminescent diaquatrís (thenoytrifluoroacetate)europium (III) complex.** *Journal of luminescence*, v. 167, p.85-90, 2015.

51. Debiagi, F.; Mali, Suzana.; Grossman, M. V. E.; Yamashita, F. **Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão.** Ciência e Agrotecnologia, 34, 2010, p.1522-1529.

52. Victória, M.; Grossmann, E.; Yamashita, F. **Filmes de amido: produção, propriedades de potencial de utilização.** Semina: Ciências Agrárias, 31, 2010, p.137-156.

REINVIDICAÇÕES

01. Nanocompósito polimérico **caracterizado por** ser formado por a policaprolactona e nanopartículas de MCM-48 modificadas com 3-(aminopropil)triétoxissilano.
02. Nanocompósito polimérico, de acordo com a reivindicação 01, **caracterizado por** ser aplicado para embalagem de alimentos e outras aplicações como material biodegradável e biocompatível.
03. Nanocompósito polimérico, de acordo com a reivindicação 01, **caracterizado por** exibir a manutenção da estabilidade térmica do nanocompósito após ser esterilizado pela irradiação gama.
04. Nanocompósito polimérico, de acordo com a reivindicação 01, **caracterizado por** exibir a manutenção das propriedades mecânicas após a exposição a irradiação gama.
05. Nanocompósito polimérico, de acordo com a reivindicação 01, **caracterizado por** possuir maior permeabilidade ao vapor de água que o filme da policaprolactona.

FIGURAS

Figura 1

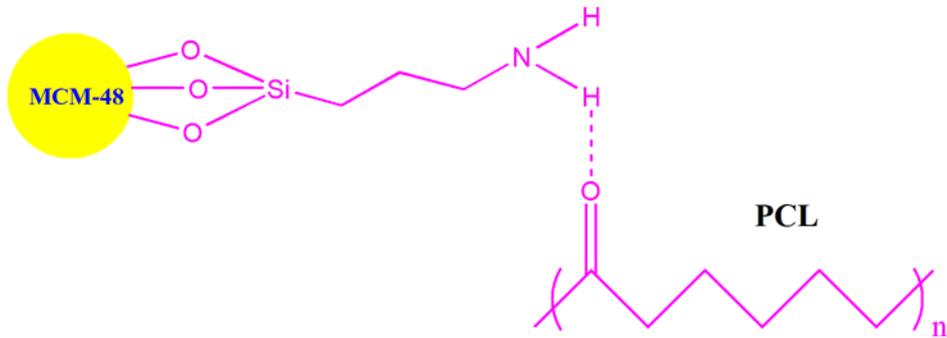


Figura 2

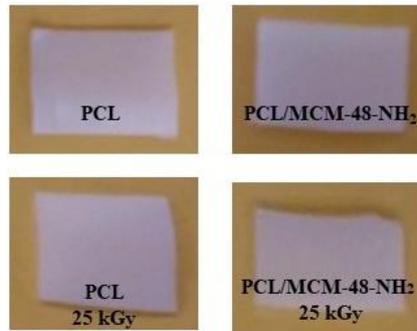


Figura 3

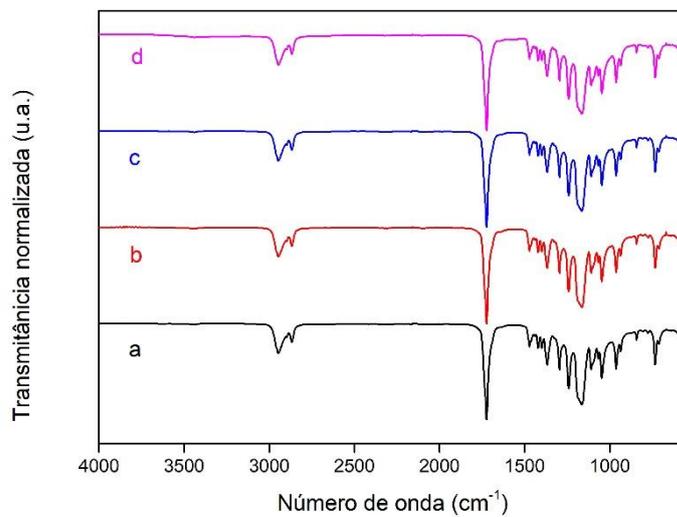


Figura 4

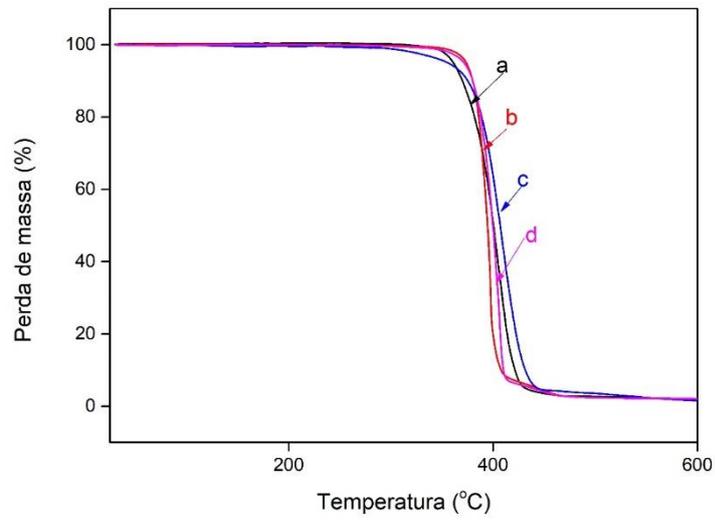


Figura 5

