

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

(21) **PI 1005460-0 A2**

(22) Data de Depósito: 13/09/2010
(43) Data da Publicação: 03/07/2012
(RPI 2165)



(51) *Int.Cl.:*
G03F 7/00
B32B 27/04
A61K 33/38

(54) **Título:** ADITIVO, POLÍMERO E ARTIGO ATIVOS E INTELIGENTES

(73) **Titular(es):** Braskem S.A., Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) **Inventor(es):** Edwin Moncada, João Henrique Zimnoch dos Santos, Larissa Brentano Capeletti

(57) **Resumo:** ADITIVO, POLIMERO E ARTIGO ATIVOS E INTELIGENTES A presente invenção refere-se a aditivos inteligentes com características híbridas, compatíveis com polímeros, estáveis térmica e mecanicamente, capazes de liberar elétrons e/ou fótons na presença de compostos químicos, especificamente compostos amínicos, amídicos, oxiredutores, água ou vapores destes. Estes aditivos inteligentes se incorporam em matrizes poliméricas permitindo a obtenção de artigos poliméricos inteligentes. Estes artigos poliméricos inteligentes podem atuar como inibidores de crescimento de microorganismos e fungos, assim como indicadores da presença de gases, seja na atmosfera ou decorrente da decomposição de alimentos, por exemplo.

“ADITIVO, POLÍMERO E ARTIGO ATIVOS E INTELIGENTES”

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a aditivos ativos e inteligentes com características híbridas, compatíveis com polímeros, estáveis térmica e mecanicamente, capazes de liberar elétrons e/ou fótons na presença de compostos químicos, especificamente compostos amínicos, amídicos, oxidantes, água ou vapores destes. Estes aditivos ativos e inteligentes se incorporam em matrizes poliméricas permitindo a obtenção de artigos poliméricos ativos e inteligentes. Estes artigos poliméricos ativos e inteligentes podem atuar como inibidores de crescimento de microorganismos e fungos, assim como indicadores da presença de gases, seja na atmosfera ou decorrente da decomposição de alimentos, por exemplo.

Estado da Técnica

A constante e crescente preocupação com a segurança da população para tentar garantir ambientes laborais saudáveis, alimentos com boas características físicas, químicas e nutricionais, evitar contaminação propositiva (bio-terrorismo), entre outras, vem apresentado inúmeras pesquisas para obter sensores específicos que permitam a identificação e/ou controle de alguns destes cenários. É, assim, muito importante o monitoramento de ambientes de trabalho, por exemplo, em algumas empresas de mineração, químicas, farmacêuticas, laboratórios de pesquisa viral, produção e consumo de alimentos entre outras, que permitam melhorar a qualidade de vida dos trabalhadores além de garantir produtos de ótima qualidade para os consumidores e a população em geral. Problemas como contaminação propositiva de alimentos por substâncias perigosas (ANTHRAX, vírus, metais tóxicos, entre outras) podem ser identificados pela utilização de sensores que permitem em alguns casos atacar (vírus) ou em outros detectar e comunicar (Anthrax e metais), possibilitando à população total segurança e uma melhor qualidade de vida.

Assim também compostos ativos e inteligentes, além de ter as características necessárias para monitorar as condições anteriormente mencionadas, podem ser usados para prolongar o tempo de validade de alimentos perecíveis (ação contra os microorganismos) e/ou comunicar o estado de qualidade do alimento, e com isto permitiriam um fornecimento de alimentos totalmente saudáveis e com confirmação das características de qualidade. Na indústria de embalagens para alimentos, têm sido desenvolvidos alguns aditivos que são incorporados aos materiais para embalagem (papel, plástico, etc) e que apresentam algumas das características mencionadas ou que potencialmente quando dispersos em materiais de embalagem podem ter as ações citadas.

No pedido de patente US 2009/0011160 A1 relatam-se filmes poliméricos com quitosana imobilizada em uma de suas superfícies. Essa camada de quitosana é dita substancialmente resistente à lixiviação e com uma forte atividade antimicrobiana. A fixação da quitosana é feita sobre um filme de polipropileno bi-orientado através da ativação da superfície por plasma à pressão atmosférica. Esses filmes são então utilizados para embalagens antimicrobianas ativas para alimentos. A quitosana é um composto sensível a temperatura e ao processamento mecânico, sendo necessária sua aplicação no filme polimérico somente após a fabricação do mesmo, e ainda combinada com a incidência de plasma, o que implica em mais de uma etapa, maior custo e complexidade no processo.

Já o pedido de patente US 2006/0083710 A1 também relata a utilização de revestimento de quitosana para artigos poliméricos, porém é feito um *grafting* de grupos funcionais amino-reativos na superfície do polímero antes da deposição da camada de quitosana. Para esse recobrimento final, ocorre a reação dos grupos amínicos da quitosana com os grupos amino-reativos enxertados na superfície do polímero, estabilizando a camada de quitosana e fazendo com que ela fique numa concentração necessária para

reduzir o crescimento microbiano. Da mesma forma que no pedido de patente citado anteriormente, há a necessidade de mais de uma etapa no processo (*grafting* e aplicação da quitosana no filme), o que implica em custos e complexidade do processo.

5 O pedido de patente US 2007/0166399 A1 reivindica também artigos poliméricos com atividade antimicrobiana, particularmente embalagens, porém utilizando como princípio ativo compostos de prata contendo sulfato de prata e seus métodos de manufatura, incluindo métodos para clarear os artigos e embalagens obtidos através da estabilização do sulfato de prata. Está descrito também que a camada do composto de prata, incluindo sulfato de prata, é selada dentro do artigo ou embalagem com propriedades antimicrobianas. Sabe-se que a prata encontra-se em estudo quanto a sua toxicidade, o que impacta na sua utilização em embalagens para alimentos.

15 A publicação internacional WO 96/23022 A1 relata a utilização de uma combinação de terpenos ou derivados destes com vitaminas diferentes desses terpenos como recobrimentos com função antioxidante. Essa ação ocorre através de reações de transferência de elétrons entre os compostos citados e o oxidante presente. Entre as vitaminas utilizadas estão a Vitamina 20 A e carotenos, e os substratos possíveis para esse revestimento são materiais inorgânicos, naturais, termoplásticos e termorrígidos. Novamente, estes compostos são aplicados no artigo pronto, o que implica em mais etapas e complexidade do processo.

25 O pedido de patente US 2005/0164169 A1 descreve a utilização da ressonância de plasma de superfície para gerar características antimicrobianas, hidrofílicas, hidrofóbicas, antiaderentes, aderentes, biológicas, catalíticas, entre outras. É reivindicado um método de geração não linear utilizando luz com comprimentos de onda que vão do raio-x ao infravermelho, a fim de aumentar as propriedades de geração de plasma

(elétrons na superfície) por partículas nanométricas de metais nobres ou semicondutores como prata, cobre, platina, etc. Entre as aplicações pode-se destacar o uso como bactericida, pinturas anticorrosivas, aplicações médicas e em materiais de construção. Apesar do tratamento na superfície do filme consistir em apenas uma etapa, ainda assim consiste em uma etapa extra após a preparação do referido filme.

Assim, a presente invenção traz um novo aditivo ativo e inteligente, que além de apresentar as características desejadas de ação sobre o produto final, tais como inibição do crescimento de microorganismos e fungos, indicação da presença de analitos (gases) e ausência de toxicidade, ainda traz a vantagem de ser facilmente incorporado à matriz polimérica devido à sua propriedade híbrida que confere compatibilidade com o polímero. Tal fato torna possível a obtenção de artigos, tais como filmes, a partir do polímero aditivado.

Deste modo, a presente invenção refere-se a um aditivo ativo e inteligente compatível com polímeros e que possui um modo (ou mecanismo) de ação antimicrobiana e indicadora diferente dos mecanismos encontrados no estado da técnica.

Fundamentos da Invenção

A presente invenção refere-se a aditivos ativos e inteligentes, formados por um composto sensível encapsulado numa matriz inorgânica com características híbridas, que são estáveis térmica e mecanicamente, e capazes de liberar elétrons e/ou fótons na presença de compostos químicos. Também consiste a presente invenção na aplicação destes aditivos em matrizes poliméricas cujo material resultante poderá ser usado onde é preciso conhecer as condições do meio e prevenir a proliferação de bactérias. Ainda, os aditivos da presente invenção também podem ser aplicados em polímeros apolares utilizados na área de comunicação através de meios eletrônicos e na geração de energia e mudança das propriedades elétricas do material pela

liberação de elétrons. Essas características podem ser aplicadas em indústrias como: alimentícias, farmacêuticas, comunicação, geração de energia, eletrônica, petroquímica, médica, ambiental, entre outras.

Na presente invenção, os aditivos ativos e inteligentes podem ser definidos como dispositivos capazes de liberar elétrons e/ou fótons quando interagem com certos compostos químicos. O processo de liberação de elétrons e/ou fótons acontece mediante reação química de corrosão do composto químico sensível encapsulado (aditivo ativo e inteligente) em contato com um composto químico reativo. Como resultado da reação de corrosão são liberados elétrons e/ou fótons á superfície do aditivo ativo e inteligente. Quando o aditivo ativo e inteligente estiver disperso em um meio polimérico, estes elétrons liberados na reação de corrosão migrarão livremente á superfície do polímero, proporcionando características antimicrobianas e identificadoras de analitos.

Assim, quando o aditivo da presente invenção estiver disperso/incorporado em uma matriz polimérica, o polímero pode ser utilizado, dentre outras aplicações, na fabricação de embalagens ativas (ação antimicrobiana) e inteligentes (identificação e comunicação da presença de analitos mediante a mudança de cor e/ou quantificação dos elétrons gerados e/ou quantificação dos prótons gerados). Um esquema desta reação de corrosão e os produtos gerados podem ser visualizados abaixo:



Onde:

A = Aditivo ativo e inteligente (compreendendo um composto químico sensível + cápsula);

B = Composto químico reativo;

C = Aditivo ativo e inteligente que apresenta ou não mudança de cor;

e^{-} = Elétrons liberados na reação;

$h\nu$ = Fótons liberados na reação.

Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a aditivos ativos e inteligentes, formados por um composto sensível encapsulado numa matriz inorgânica com características híbridas, que são estáveis térmica e mecanicamente, e capazes de liberar elétrons e/ou fótons na presença de compostos químicos.

Para uma melhor compreensão da invenção, no presente relatório descritivo entende-se por:

- Corrosão: reação química pela qual liberam-se elétrons e/ou fótons ficando disponíveis para migração ;

- Composto químico sensível: qualquer composto capaz de liberar elétrons e/ou fótons na presença de um composto químico reativo, sendo o dito composto químico sensível selecionado preferencialmente entre cobre (I), enxofre, ácido ascórbico e ácido cítrico;

- Composto químico reativo: qualquer composto presente no meio que ativa o composto sensível, sendo o dito composto químico reativo selecionado preferencialmente entre compostos amínicos, amídicos, água, oxi-redutores, e/ou vapores destes;

- Cápsula híbrida: cápsula formada por alcóxidos de silício ou titânio obtidas por reação sol-gel;

- Reação sol-gel: reação hidrolítica via catálise básica ou ácida ou reação não-hidrolítica catalisada por um ácido de Lewis (FeCl_3 , AlCl_3 , etc);

- Reação hidrolítica: reação empregando alcóxidos de silício ou titânio, água, ácido ou base, conduzida à temperatura, tempo e agitação controlados;

- Reação não-hidrolítica: reação empregando alcóxidos de silício ou titânio, tetracloreto de silício (SiCl_4), ácido de Lewis, conduzida à temperatura, tempo e agitação controlados;

- Híbrido(a): composto com características polar e apolar (orgânico-inorgânico), uma vez que o alcóxido utilizado no encapsulamento possui uma extremidade inorgânica (silício ou titânio) polar que interage com o composto sensível, e uma cadeia orgânica apolar que interage com a matriz (polímero);

- Estabilidade mecânica: Característica do aditivo ativo e inteligente que protege o composto químico sensível das condições de processamento dos polímeros (forças de cisalhamento nas máquinas de processamento).

- Estabilidade térmica: Característica do aditivo ativo e inteligente que protege o composto químico sensível contra a degradação ou decomposição proveniente da alta temperatura nas condições de processamento.

Assim, os aditivos ativos e inteligentes de acordo com a presente invenção compreendem, particularmente, um composto sensível contido dentro de uma cápsula híbrida, em que a cápsula, além de conferir estabilidade mecânica e térmica ao composto sensível, permite a transferência de elétrons e/ou fótons gerados para a superfície, como também melhora a compatibilidade com os polímeros apolares, preferencialmente polímeros poliolefinicos, mais preferencialmente polietilenos e polipropilenos.

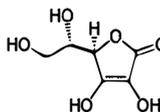
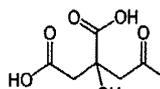
Os alcóxidos de silício usados na presente invenção são preferencialmente o tetraetilortosilicato, o etiltriétoxisilano, metiltriétoxisilano, feniltriétoxisilano, o metiltrimetóxisilano, o n-octiletóxisilano, o n-butiletóxisilano e o viniltrimetóxisilano. Os alcóxidos de titânio usados na presente invenção são preferencialmente o tetraetóxititânio, etiltriétoxititânio, metiltriétoxititânio, feniltriétoxititânio, n-octiletoxititânio, n-butiletoxititânio.

A hibridez é garantida segundo o tipo e o número de substituições na estrutura do alcóxido utilizado. É importante salientar que os

alcóxidos utilizados estão substituídos com grupamentos alquil. Os grupamentos alquil são responsáveis por uma melhor compatibilidade do aditivo com a matriz polimérica e no auxílio do transporte e expulsão dos elétrons para a superfície da matriz, preferencialmente quando compreendem grupamentos com pelo menos uma dupla ligação em sua estrutura.

Os compostos sensíveis apresentados na Tabela 1 são exemplos preferenciais de compostos que podem ser utilizados na preparação do aditivo ativo e inteligente da presente invenção. Os compostos sensíveis liberam uma determinada quantidade de elétrons segundo a reação característica a cada composto.

Tabela 1: Características dos compostos sensíveis utilizados na preparação do aditivo.

Compostos Sensíveis	Estrutura Química	Número de Elétrons Liberados	Temperatura de Decomposição do Composto Sensível (°C)	Temperatura de Decomposição do Aditivo (composto sensível encapsulado) (°C)
Sais de Cobre(I)	Cu^+	1	> 700	> 700
Sais de Enxofre	S_8	6	100	246
Ácido Ascórbico		2	190	241
Ácido Cítrico		1	175	230

A matriz polimérica da presente invenção é preferencialmente composta por polímeros apolares, preferencialmente polímeros poliolefínicos, mais preferencialmente polietilenos e polipropilenos, uma vez que o aditivo ativo e inteligente da presente invenção apresenta compatibilidade com a matriz poliolefínica devido a sua funcionalidade híbrida. A matriz híbrida ainda apresenta a vantagem de suportar as condições de extrusão (200°C) necessárias para a preparação da mistura.

A liberação de elétrons e/ou fótons do aditivo inteligente

quando disperso na matriz polimérica ocorre quando o polímero se encontra na presença de compostos do tipo, amínicos, amídicos, oxi-redutores ou vapores destes, assim como na presença de qualquer substância que possa gerar compostos oxi-redutores voláteis ou não. Estas substâncias, ao interagirem com o aditivo, fazem com que o mesmo libere elétrons e/ou fótons para o meio (polímero). Preferencialmente quando o meio for uma matriz poliolefínica, pela diferença de polaridade (carga) entre o elétron e a poliolefina, os elétrons livres terão migração preferencial para a superfície do artigo.

10 A identificação do analito se dá pela mudança de cor ocasionada pela liberação de elétrons, conforme será melhor explicado nos exemplos. Além disso, os elétrons livres podem adicionalmente modificar a condutividade ou resistência elétrica dos materiais.

15 Esse aditivo ativo e inteligente, quando utilizado como agente antimicrobiano, possui a vantagem, comparado com outros aditivos já comercialmente conhecidos como agentes antimicrobianos (sais de prata, Triclosan, etc), de que não precisa de contato direto do aditivo com os microorganismos, pois o efeito antimicrobiano é dado pelos elétrons que foram liberados à superfície do artigo, e a interação dos elétrons com a
20 membrana externa do microorganismo ou fungo (peptidoglicano, n-acetilglucosamida, ácido n-acetilmurânico) ocasiona rompimento da membrana e posterior morte do microorganismo ou fungo. Além disso, o aditivo inteligente da presente invenção não é tóxico, sendo possível utilizá-lo em embalagens alimentícias, e permite a fabricação direta do filme ativo e/ou
25 inteligente sem necessidade de etapas extras. Adicionalmente, a presente invenção também se refere aos produtos obtidos da incorporação dos aditivos ativos e inteligentes nas matrizes poliméricas, ou seja, composições poliméricas especiais, assim como seus artigos, que possuem propriedades específicas para diferentes aplicações.

Breve Descrição das Figuras

A figura 1 se refere a um Gráfico *Bode* obtido na EIS, comumente usado para analisar as mudanças na resistência elétrica de materiais, em que compara o módulo da impedância eletroquímica em função da frequência da onda senoidal, e mostra a mudança de resistência elétrica do filme polimérico com o aditivo ativo e inteligente após exposição aos vapores de amônia.

A figura 2 ilustra um gráfico que reflete o crescimento microbiológico de *Pseudomonas* em função do tempo de estocagem em amostras de frango embaladas com filmes aditivos com aditivo ativo e inteligente.

EXEMPLOS

Os exemplos aqui descritos tratam de realizações preferidas da presente invenção, e têm o propósito meramente ilustrativo e não limitativo, não devendo ser interpretados de modo a restringir ou limitar o escopo da presente invenção, a qual deve ser interpretada conforme o escopo das reivindicações aqui anexas.

Os exemplos a seguir são relacionados à obtenção dos aditivos ativos e inteligentes, sua atividade de identificação de alguns analitos e a incorporação destes aditivos em matrizes poliméricas.

Obtenção do aditivo ativo e inteligente

De modo geral, em uma realização preferida da presente invenção, os aditivos ativos e inteligentes são obtidos através das seguintes etapas:

a) Preparação de uma solução do composto sensível através da dissolução de determinada quantidade deste composto em determinada quantidade de solvente que é o próprio meio reacional. As quantidades do composto sensível variam de 0,005 gramas a 1000 gramas dissolvidas numa faixa de 1,0 mL a 100 L, em temperatura ambiente, obtendo-se amplas faixas

de concentração.

b) Adição dos compostos da reação sol-gel ao item (a). Inicialmente condiciona-se o valor de pH através de adição de um ácido ou de uma base, conhecidos pelo estado da técnica. Estabelecido o pH desejado, adicionam-se os alcóxidos de silício ou titânio determinados para gerar o encapsulamento do composto liberador de elétrons (composto sensível). O encapsulamento através da adição dos alcóxidos de silício ou titânio ocorre pelo controle de tipo de alcóxidos, pH, temperatura, tempo e razão de alcóxidos/água. Com a determinação destas variáveis controla-se o percentual relativo de grupos orgânicos e inorgânicos, ou seja, seu grau de hibridiz.

c) Secar a suspensão gerada (caso o aditivo ativo e inteligente tenha sido usado na forma de pó).

O aditivo ativo e inteligente preparado em a, b e c, quando disperso em matrizes poliméricas apresentará liberação de elétrons e/ou fótons quando interagir com substâncias amínicas, amídicas, oxi-redutores, em forma de vapor ou não. Além de apresentar boa dispersão e boa compatibilidade conferidas pela característica híbrida do aditivo e pela sua estabilidade térmica e mecânica.

O aditivo ativo e inteligente da presente invenção pode ser utilizado como agente antimicrobiano, indicador de presença de analito, indicador de comunicação (pode ser detectado pela presença de um chip ou outro meio eletrônico comum), gerador de energia, condutor ou diminuidor de resistência elétrica de um material específico, ou qualquer outra aplicação que necessite da presença de elétrons livres.

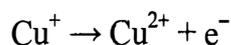
1 – Preparação do aditivo ativo e inteligente na forma de pó e comprovação da liberação de elétrons e da mudança de cor

O aditivo ativo e inteligente foi obtido pela seguinte metodologia: 1,0 g do composto sensível (cloreto de cobre I) foi disperso em uma mistura de 5 mL de H₂O deionizada e 0,1 mL de HCl concentrado. Após

isso foram adicionados 4 mL de TEOS (tetraetilortosilicato) e 6 mL de OTMSi (octiltrimetoxisilano), ou MTMSi (Metiltrimetoxisilano), ou VTMSi (viniltrimetoxisilano). Os organosilanos reagiram por 1 hora em temperatura ambiente e sob agitação mecânica. Transcorrido esse tempo, o sólido foi moído, até o tamanho da partícula atingir a faixa de microns e lavado com água até o resíduo de lavagem tornar-se incolor, posteriormente foi seco em estufa a 80°C. Obteve-se por fim um aditivo ativo e inteligente em forma de pó e de coloração esverdeada (Cu⁺).

Para fins de comprovação da ação ativa e inteligente, o aditivo obtido no exemplo 1 acima foi submetido a um gás básico (NH₃) a temperatura ambiente. O sólido passou a apresentar a cor azulada (Cu²⁺) ao reagir com a amônia, comprovando a liberação de elétrons pela reação de oxidação do cobre e a identificação de compostos amínicos pela mudança de cor, a temperatura ambiente.

A liberação de elétrons ocorreu conforme a reação:



Como tem se falado anteriormente, a liberação do elétron pode ser usada para a função de agente antimicrobiano em uma embalagem ativa, e a mudança de cor pode ser usada em uma embalagem inteligente na detecção visual de um analito. Por exemplo, alimentos em processo de putrefação costumam liberar compostos amínicos, como amônia, devido à ação de bactérias e fungos que transformam os aminoácidos em gases, e a liberação de elétrons neste caso acusa a presença da amônia através da mudança de cor do cobre e ainda ataca as bactérias ali presentes, conforme explicado anteriormente, tendo assim uma ação inteligente (identificação do analito pela mudança de cor) e ativa (antimicrobiana).

2 – Incorporação do aditivo ativo e inteligente na matriz polimérica e comprovação da liberação de elétrons e da mudança de cor

A incorporação do aditivo ativo e inteligente na matriz polimérica

foi feita utilizando procedimentos padrões de extrusão para processamento de polímeros, como perfil de temperatura, tipo de rosca e tipo de extrusora normalmente utilizada em processo de aditivação. Depois da incorporação do aditivo ativo e inteligente no polímero, foram feitos filmes em uma extrusora de filme balão, sendo que a espessura dos filmes foi entre 10 a 100 μm .

A comprovação da liberação dos elétrons pelo aditivo ativo e inteligente após a incorporação na matriz polimérica ocorreu pela mudança de Resistência Elétrica (Ôhmica) dos filmes. A propriedade de resistência elétrica é característica de cada tipo de material, assim como são o calor de fusão, a densidade, etc. Para tal, esses filmes foram expostos a vapores de amônia e comparados com os filmes sem exposição aos vapores de amônia. As medidas de resistência elétrica foram realizadas através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) que consiste na excitação de uma célula eletroquímica por um sinal senoidal e a respectiva análise da corrente produzida por esse. Com o devido tratamento matemático dessa resposta, pode-se obter a Impedância e a Resistência Ôhmica do material que está sendo medido.

O gráfico da figura 1 representa o módulo da impedância eletroquímica em função da frequência da onda senoidal, onde podem ser observadas a curva (a) que representa a impedância do filme com o aditivo incorporado, a curva (b) que representa impedância do mesmo filme, porém em contato com gás NH_3 , e a curva (c) que corresponde ao cobre metálico (para efeitos comparativos com metais condutores). Também pode ser observada uma ampla queda de impedância do filme com o aditivo ativo e inteligente incorporado, na presença de vapores de amônia (NH_3), se comparado ao filme sem a presença de NH_3 . O filme polimérico sem a adição do aditivo ativo e inteligente não apresenta nenhum tipo de mudança, devido a que esta é uma propriedade do material e não é afetada por ação química externa.

Se comparado a curva (c) do metal, podemos ver que, à presença

de amônia, o comportamento do filme com o aditivo aproxima-se ao comportamento de um metal, no que se refere a presença de elétrons na superfície.

Na tabela 2 observa-se a queda da resistência elétrica dos materiais descritos, confirmando novamente a liberação de elétrons quando em contato com os vapores de um analito (amônia). O anterior evidencia o funcionamento do aditivo ativo e inteligente, quando disperso numa matriz polimérica, de liberador de elétrons, o que lhe concede todas as aplicações descritas anteriormente. Pode-se observar que para os filmes descritos, a resistência elétrica decai na ordem de 10^3 a 10^4 Ohms quando em presença de gás NH_3 . Isto é ocasionado pela liberação dos elétrons de cada um dos diferentes filmes feitos.

Se comparado com o filme puro sem aditivo, pode-se observar que a queda de resistência elétrica do filme com o aditivo ativo e inteligente, na presença de amônia, é em torno de 100 a 1000 vezes. O anterior mostra que o aditivo ativo e inteligente tem a capacidade de mudar as características de resistência elétrica dos materiais apresentado uma ampla gama de novas aplicações. O anterior poderia apresentar aplicações diferenciadas como *switch*, que na presença de um analito determinado permite a comunicação de condições específicas do ambiente, seja pela liberação de elétrons como pela mudança de cor.

Tabela 2: Diminuição da resistência elétrica dos filmes pela liberação de elétrons.

Filme	Resistência elétrica	Resistência elétrica em presença de vapor de NH_3
Filme puro sem aditivo	$6,7 \times 10^{10} \Omega$	$1,5 \times 10^9 \Omega$
Filme com aditivo à base de ácido cítrico	$7,0 \times 10^9 \Omega$	$1,1 \times 10^5 \Omega$
Filme com aditivo à base de enxofre	$1,6 \times 10^9 \Omega$	$3,0 \times 10^5 \Omega$
Filme com aditivo à base de cobre (I)	$6,2 \times 10^9 \Omega$	$2,2 \times 10^6 \Omega$

Com isto fica demonstrada a presença de elétrons livres no filme polimérico quando provenientes do contato do aditivo ativo e inteligente com um analito (vapor de amônia).

3 – Comprovação da ação antimicrobiana dos filmes aditivados com o aditivo ativo e inteligente.

A metodologia utilizada para determinar o efeito antimicrobiano foi através da contagem bacteriológica total de microorganismos, especificamente pseudomonas, variando o tempo de estocagem do alimento.

Método: Embalou-se peitos de frango de aproximadamente 50g com os filmes aditivados com o aditivo ativo e inteligente. Estes filmes, contendo o peito de frango, foram selados em forma de sacola, simulando as condições de estocagem do alimento embalado na prateleira. Posteriormente, estas sacolas contendo o peito frango foram embaladas numa sacola secundária de filme poliolefinico (sem incorporação dos aditivos ativos e inteligentes) mediante vácuo (o mesmo teste pode ser feito utilizando um filme coextrudado com uma camada aditivada e uma camada sem aditivo). A camada interna, que contém o aditivo, possui a finalidade de perceber os elétrons liberados pelos compostos voláteis da degradação do alimento e promover a migração dos mesmos para a superfície do filme que tem contato direto com o alimento (superfície interna) e não para a parte externa onde, neste caso específico, não apresentaria nenhuma vantagem, sem eficiência antimicrobiana (que se daria pela perda dos elétrons para a superfície externa). Posterior ao embalamento, foram realizadas as análises de contagem de pseudomonas de três em três dias para determinar o crescimento microbiológico em função do tempo e observar a ação antimicrobiana dos filmes poliméricos aditivados com os aditivos ativos e inteligentes.

No gráfico da figura 2, as amostras utilizadas para o estudo foram:

LHB: Filme de poliolefina (sem incorporação do aditivo ativo e inteligente).

CuV-10/E3: LHB com incorporação do aditivo ativo e inteligente a base de Cobre e razão híbrida TEOS/VTMSi (vinílico)

5 CuC8-10/E5: LHB com incorporação do aditivo ativo e inteligente a base de Cobre e razão híbrida TEOS/OTMSi (octil)

CuC1-20/E4: LHB com incorporação do aditivo ativo e inteligente a base de Cobre e uma razão híbrida TEOS/MTMSi (metil)

10 ACV-10/E2: LHB com incorporação do aditivo ativo e inteligente a base de Acido Cítrico e uma razão híbrida TEOS/VTMSi (vinílico)

Pode ser observado um crescimento exponencial das pseudomonas igual para todas as amostras até o sétimo dia, onde foi atingida uma concentração de 1×10^6 UFC. Depois de 7 dias, as amostras de CuC8-10/E5, CuC1-20/E4e ACV-10/E2 apresentaram uma diminuição do crescimento das pseudomonas. A amostra CuC8-10/E5 apresentou o melhor comportamento de diminuição de crescimento de pseudomonas e com esta amostra especificamente foi atingido novamente o valor de 1×10^6 UFC no 11º dia. Estes resultados mostram claramente o efeito de inibição do crescimento microbiológico nas amostras de filme que contem os aditivos ativos e inteligentes. Especificamente, apresentou uma maior eficiência na diminuição do crescimento microbiológico a amostra identificada como CuC8-10/E5. Isto representa uma prova contundente do efeito inibidor do crescimento microbiológico de pseudomonas, em amostras de peito de frango, quando
25 embaladas com os filmes que foram aditivados com os aditivos ativos e inteligentes da presente invenção. Assim pode ser estabelecido um aumento no tempo de vida útil deste alimento em 4 dias e demonstrado o uso das embalagens feitas com estes filmes aditivados com os aditivos da presente invenção como embalagens ativas e inteligentes.

A diminuição do crescimento de pseudomonas deve-se à liberação dos elétrons contidos nos aditivos ativos e inteligentes que, quando em contato com os gases produzidos pela decomposição do frango, apresentam a liberação dos elétrons, em que os ditos elétrons interagem com as pseudomonas, inibindo o seu crescimento.

Todos os documentos aqui citados estão, em sua parte relevante, aqui incorporados, a título de referência. A citação de qualquer documento não deve ser interpretada como admissão de que este represente técnica anterior com respeito à presente invenção. Embora realizações preferenciais da presente invenção tenham sido ilustradas nos exemplos e desenhos anexos, e descritas no presente relatório descritivo, deve ficar evidente a um técnico no assunto que a invenção não é limitada às realizações aqui descritas, mas várias outras alterações, modificações e substituições podem ser feitas sem que se desvie do caráter e âmbito da invenção, o qual é definido nas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Aditivo ativo e inteligente, caracterizado por ser formado por um composto sensível encapsulado numa matriz inorgânica com características híbridas.

5 2. Aditivo ativo e inteligente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o dito composto sensível ser qualquer composto capaz de liberar elétrons e/ou fótons na presença de um composto químico reativo, sendo o dito composto sensível selecionado preferencialmente do grupo consistindo de cobre (I), enxofre, ácido ascórbico e ácido cítrico.

10 3. Aditivo ativo e inteligente, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por o dito composto químico reativo ser qualquer composto presente no meio que ativa o dito composto sensível, sendo o dito composto químico reativo selecionado preferencialmente do grupo consistindo de compostos amínicos, amídicos, oxi-redutores e/ou vapores
15 destes.

4. Aditivo ativo e inteligente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a dita matriz inorgânica com características híbridas ser composta por um alcóxido de silício.

20 5. Aditivo ativo e inteligente, de acordo com as reivindicações 1 e 4, caracterizado por o dito alcóxido de silício ser selecionado do grupo consistindo de tetraetilortosilicato, etiltriétoxisilano, metiltriétoxisilano, feniltriétoxisilano, metiltrimetóxisilano, n-octiletoxisilano, n-butiletoxisilano e viniltrimetóxisilano.

25 6. Aditivo ativo e inteligente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a dita matriz inorgânica com características híbridas ser composta por um alcóxido de titânio.

7. Aditivo ativo e inteligente, de acordo com as reivindicações 1 e 6, caracterizado por o dito alcóxido de titânio ser selecionado do grupo consistindo de tetraetoxititânio, etiltriétoxititânio, metiltriétoxititânio,

feniltrietoxitânio, n-octiletóxitânio, n-butiletóxitânio.

8. Polímero ativo e inteligente, caracterizado por compreender o aditivo tal como definido na reivindicação 1 incorporado/disperso na matriz polimérica.

5 9. Polímero ativo e inteligente, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por a dita matriz polimérica ser um polímero apolar.

10. Polímero ativo e inteligente, de acordo com as reivindicações 8 e 9, caracterizado por a dita matriz polimérica ser um polímero poliolefínico.

10 11. Polímero ativo e inteligente, de acordo com as reivindicações 8 a 10, caracterizado por a dita matriz polimérica ser um polietileno.

15 12. Polímero ativo e inteligente, de acordo com as reivindicações 8 a 10, caracterizado por a dita matriz polimérica ser um polipropileno.

13. Artigo ativo e inteligente, caracterizado por compreender o polímero tal como definido nas reivindicações 8 a 11.

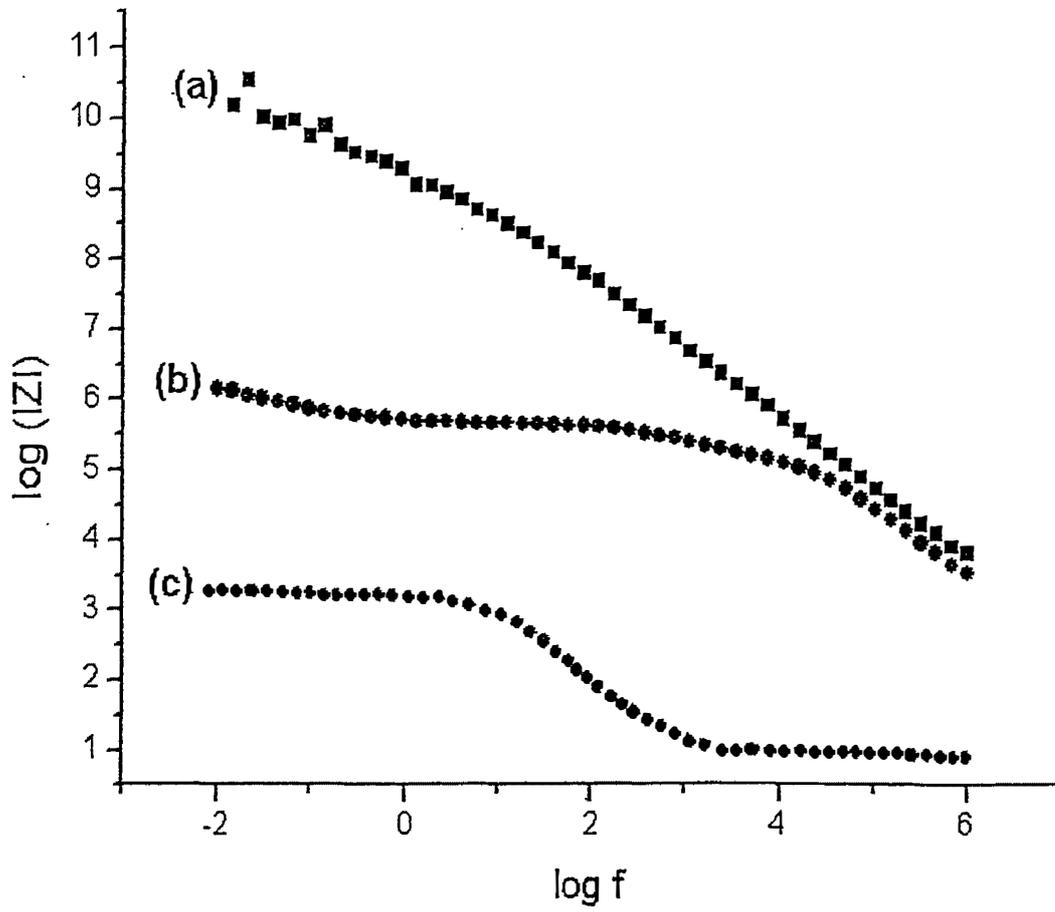


Figura 1

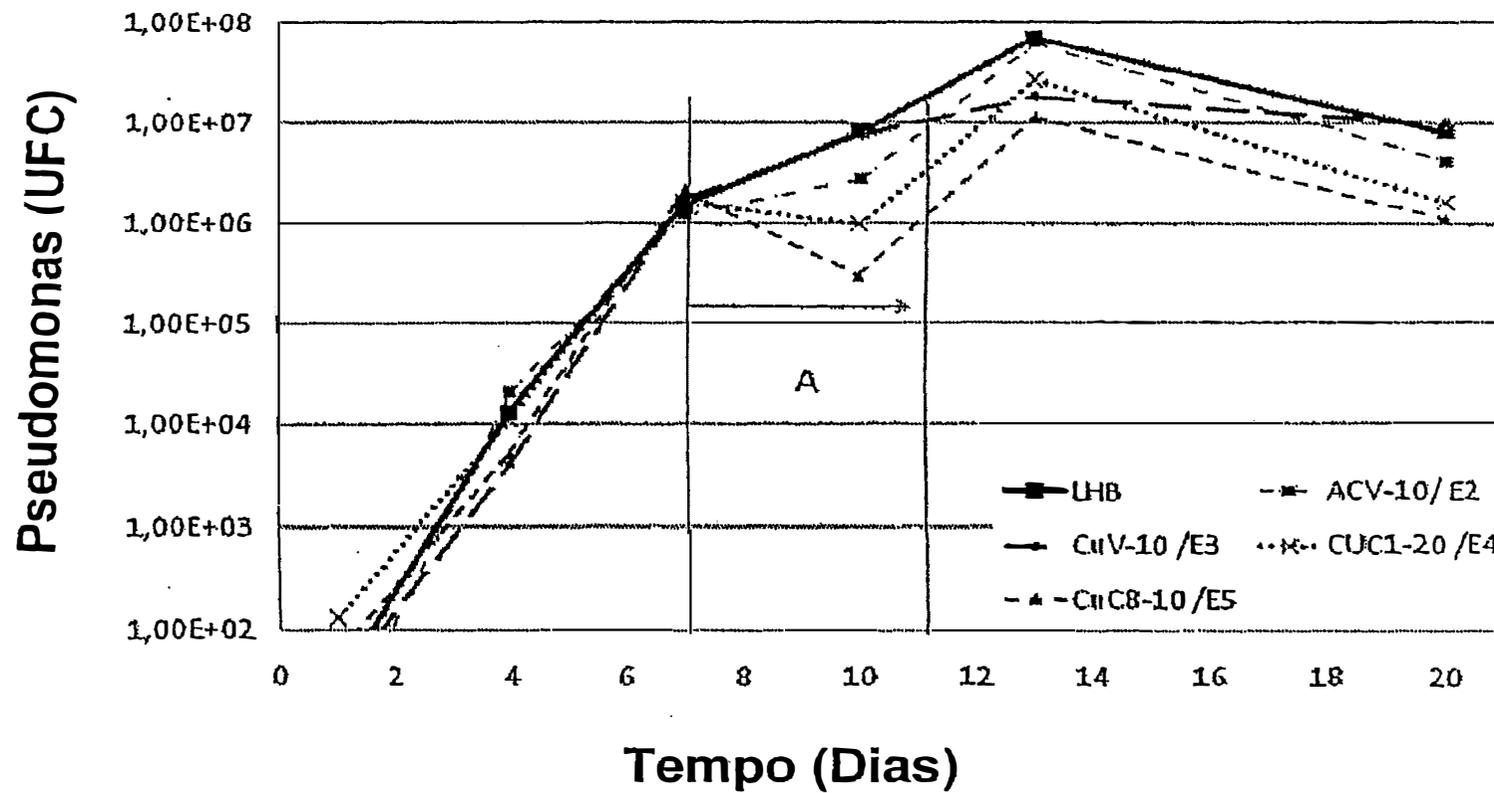


Figura 2

RESUMO

“ADITIVO, POLÍMERO E ARTIGO ATIVOS E INTELIGENTES”

A presente invenção refere-se a aditivos inteligentes com características híbridas, compatíveis com polímeros, estáveis térmica e mecanicamente, capazes de liberar elétrons e/ou fótons na presença de compostos químicos, especificamente compostos amínicos, amídicos, oxidantes, água ou vapores destes. Estes aditivos inteligentes se incorporam em matrizes poliméricas permitindo a obtenção de artigos poliméricos inteligentes. Estes artigos poliméricos inteligentes podem atuar como inibidores de crescimento de microorganismos e fungos, assim como indicadores da presença de gases, seja na atmosfera ou decorrente da decomposição de alimentos, por exemplo.