



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

(21) BR 102019007040-4 A2



(22) Data do Depósito: 05/04/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 20/10/2020

(54) **Título:** FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E LIPÍDEOS EXTRAÍDOS DA AMÊNDOA DA MANGA COMO ESTABILIZANTES RADIOLÍTICOS

(51) **Int. Cl.:** G21F 1/10.

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

(72) **Inventor(es):** KÁTIA APARECIDA DA SILVA AQUINO; ELMO SILVANO DE ARAÚJO; FABIANA DA SILVA AQUINO; CARLOS HENRIQUE LUCENA ARAÚJO; LINDOMAR AVELINO DA SILVA.

(57) **Resumo:** A formulação, objeto desta invenção, tem como base lipídeos extraídos da amêndoa da Mangifera indica e polímeros vinílicos. As formulações produzidas com os lipídeos brutos, nas concentrações entre 0,05 e 5%, mostraram-se eficientes na proteção radiolítica dos polímeros analisados, reduzindo mais de 50% os efeitos de cisão providos da exposição à radiação gama, quando comparadas com a formulação padrão, sem a presença dos lipídeos. Os espectros de FTIR-ATR, associados as PCAs indicaram possíveis interações entre os lipídeos e os polímeros. Ensaios mecânicos indicaram que a adição dos lipídeos promoveu maior flexibilidade nas matrizes poliméricas analisadas. Os resultados do ensaio térmico mostraram que essa propriedade não foi alterada, permanecendo iguais aos da formulação padrão. Já a análise colorimétrica mostrou que a adição dos lipídeos não afeta a propriedade ótica dos sistemas não irradiados, enquanto que após irradiação foi verificado que a adição dos lipídeos reduziu a formação de grupos cromóforos. Diante do exposto, as formulações, objeto dessa invenção, podem ser utilizadas na indústria de polímeros cuja aplicação exija exposição à radiação gama e abre caminho para produção de formulações poliméricas a base de aditivos sustentáveis.

Medição de Viscosidade	Equações	Referência
Viscosidade Relativa (η_{rel})	$\eta_{rel} = \eta/\eta_0$	Guillet (1985)
Viscosidade específica (η_{sp})	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$	Guillet (1985)
Viscosidade reduzida (η_{red})	$\eta_{red} = \eta_{sp}/C$	Guillet (1985)
Viscosidade intrínseca [η] Solom-Ciuta	$[\eta] = \frac{1}{C} \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp} - \eta_{sp,0})$	Solomo e Ciuta (1962)
Massa molar viscosimétrica média	$[\eta] = KM^a$	Billmeyer (1984)

Figura 1

Formulação	Concentração (% m/m)	ID	Proteção (%)	Dose (kGy)	Mv (g/mol)
1	100	0,145	—	25	110287±41
2	0,05 – 0,5	0,058	59	25	96260±1136
3	0,5 – 2,0	0,003	97	25	105175±79

Figura 2

Formulação	Dose (kGy)	E (%)	E (MPa)	TR (MPa)
1	0	13,46±2,56	545,32±14,18	59,14±6,72
2	25	13,86±2,56	407,00±9,05	37,00±2,16
3	0	14,64±2,08	498,00±8,00	42,20±3,10
	25	14,08±2,32	432,26±11,49	48,93±1,34
	0	13,81±2,12	342,00±20,24	53,00±5,30
	25	15,08±0,75	452,40±18,48	45,00±8,30

FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E LIPÍDEOS EXTRAÍDOS DA AMÊNDOA DA MANGA COMO ESTABILIZANTES RADIOLÍTICOS

01. Esta invenção é direcionada para indústria polimérica para produção de uma formulação que aplica um estabilizante radiolítico provindo de descarte agroindustrial. Especificamente, remete-se ao uso de lipídeos extraídos da amêndoa da *Mangifera indica*, qualquer variedade, descartados de residências e toda e qualquer indústria, cooperativa, organização não governamental, entre outros, como aditivos a serem introduzidos em matrizes de polímeros vinílicos, que necessitam de resistência quando da exposição à radiação gama.

02. Tendo em vista a necessidade de se estabilizar radioliticamente os polímeros, este relatório refere-se à ação estabilizante radiolítico de Lipídeos Extraídos da amêndoa da *Mangifera indica*. De todas as variedades estudadas, iremos exemplificar os resultados da Gordura Extraída da amêndoa da Manga Espada e do Óleo extraído da amêndoa da Manga Palmer. Assim como as demais variedades, os resultados obtidos mostraram os lipídeos sendo um formidável aditivo de ação estabilizante radiolítico em cadeias poliméricas vinílicas. Neste relatório, serão apresentadas as formulações produzidos com os lipídeos das variedades de *Mangifera indica* supracitadas e o polímero vinílico policloreto de vinila - (PVC). De modo que, esse invento possui repercussão imediata na indústria, por se tratar de formulações a base de resíduos industriais o que não promover aumento no custo final do produto para a indústria de polímeros.

03. O estudo em torno do uso de aditivos alternativos em polímeros vinílicos tem sido destaque na comunidade científica. Esses aditivos, em sua maioria, utilizam substâncias de origem natural, livres de metais considerados tóxicos, como mostra a patente WO2014047711A1, que utiliza óleo de origem vegetal na matriz de PVC,

este promove uma proteção radiolítica no sistema. Um outro estudo, utilizou o óleo essencial da laranja na matriz de PVC, os resultados apontaram uma maior flexibilidade na matriz e uma proteção radiolítica no sistema (SILVA, 2016). Outros estudos utilizam nanocargas de sulfetos de cobre (FREITAS *et al*, 2017), sulfeto de Zinco (SILVA *et al*, 2017) no PVC, mostrando resultados satisfatórios quanto à estabilização radiolítica, mesmo em baixas concentrações.

04. Aplicações dos lipídeos são verificadas em diferentes ramos da indústria, como na produção de biodiesel e larvicidas, conforme patentes BR1020130258490A2 e PI09065652, respectivamente. Deste modo, nas fontes pesquisadas, não foram encontrados registros da utilização dos lipídeos como aditivo radiolítico de polímeros vinílicos.

05. Nossa invenção utiliza os lipídeos de maneira bruta, sem modificações químicas em composição, reduzindo assim, os custos e etapas adicionais no processo de produção industrial. O presente relatório traz evidências de que a utilização dos lipídeos em polímeros vinílicos, mantém as características físico-químicas do polímero e protege o sistema quando exposto à radiação gama.

06. Uma das vantagens das formulações, objeto desta invenção, é o método para a obtenção dos lipídeos. Inicialmente os frutos foram coletados e as amêndoas foram secas em estufa, na temperatura de 100,0°C, com variação de 0,1°C, durante 24 horas. Em seguida foram trituradas com uso de moinho de faca que possui malha de 3mm. A extração dos lipídeos foi realizada via solvente (hexano P.A.) em aparato de Soxhlet. Em seguida, a mistura hexano-lipídeos foi separada em equipamento de rota vapor, de marca Fisatom 713, com temperatura de 50°C. Após o término foi possível recuperar o solvente utilizado e os lipídeos foram finalmente obtidos. Após extração os lipídeos foram adicionados a polímeros vinílicos como poli metacrilato de metila (PMMA), poliestireno (PS) e poli(cloreto de vinila) (PVC) num

intervalo de concentração específico, nenhum outro aditivo foi adicionado na formulação. Especificamente para este relatório, vamos apresentar as formulações à base de PVC.

07. As formulações reivindicadas nesse relatório foram produzidas na forma de filmes pela técnica de derrame em placa de Petri, utilizando o solvente orgânico Metil-Etil-Cetona. A Formulação 1 é a formulação padrão, na qual não utiliza os lipídeos. As concentrações dos lipídeos utilizadas nesta pesquisa estão entre 0,02% e 5,00% (m/m), da Gordura Extraída da Amêndoa da Manga Espada (Formulação 2) e de Óleo extraído da Amêndoa da Manga Palmer (Formulação 3). Após produção os filmes foram irradiados com radiação ionizante (raios gama) na dose de 25kGy, que é a dose de esterilização.

08. As evidências desta invenção foram registradas por meio da análise das formulações, por: viscosimetria, análise mecânica, espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier e acessório de reflexão atenuada (FTIR-ATR), associada a análise dos componentes principais (PCAs), colorimetria e análise térmica. As amostras foram submetidas a exposição de raios gama provenientes de uma fonte de cobalto-60, com taxa de dose igual a 2,205kGy/h. As amostras foram irradiadas no intervalo de dose de 5-100kGy, mas, embora os resultados tenham sido satisfatórios para todos o intervalo, para este relatório técnico iremos apresentar apenas os resultados para a dose de esterilização de artefatos médicos a base de polímeros que é 25kGy.

09. Os ensaios viscosimétricos das formulações foram realizados no viscosímetro Stabinger Anton Paar SVM 3000/G2. Os dados foram tratados utilizando as equações apresentadas na Figura 1. Os resultados da viscosimetria (Figura 2) indicaram o efeito predominante da cisão após irradiação para todos os sistemas devido a diminuição da massa molar viscosimétrica (M_v). O Índice de Degradação (ID) foi calculado

para todas as formulações, utilizando a equação: $ID = (M_{v0}/M_v) - 1$. A Formulação 2 apresentou $ID = 0,06$ e a Formulação 3 o ID foi igual a $0,01$. Esses resultados representam uma proteção de 59% (Formulação 2) e 97% (Formulação 3) contra os efeitos de cisão ocasionadas pela exposição à radiação gama, quando comparados com a Formulação 1, que apresentou $ID = 0,15$. Por ser tratar de um descarte, os resultados até aqui mostrados significa um grande avanço para a ciência de polímeros. Desse modo, pode-se concluir que os lipídeos promoveram estabilidade radiolítica no polímero analisado.

10. Este é um resultado que difere das patentes BR1020130258490A2 e US8475879, que utilizam nanopartículas de sais para melhorar a estabilização radiolítica de polímeros. Assim, percebe-se que todas as patentes citadas, tratam de misturas de composições comerciais que promovem proteção radiolítica em polímeros.

11. Os ensaios mecânicos de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D-882. Para tanto, foi utilizada uma máquina universal EMIC, linha DL, com força máxima de 500N e velocidade de 180mm/min. As dimensões dos filmes foram 2,5x7,5cm e 0,13mm de espessura. Os resultados do ensaio mecânico são apresentados na Figura 3. Para as formulações não irradiadas verificou-se que a Formulação 2, houve uma redução de 8,7% no valor do módulo de elasticidade (E) em relação a formulação padrão (Formulação 1). Já para a Formulação 3, a redução do módulo de elasticidade foi de 37,3%. Tal decréscimo está relacionado com a maior mobilidade das cadeias poliméricas, tornando o sistema mais flexível. Estatisticamente, os valores da deformação na ruptura (ϵ) não apresentaram variações significativas, logo a adição dos lipídeos não afetou essa propriedade. Já no parâmetro de tensão na ruptura (TR), que traduz a força máxima uma amostra apresenta quando exposta a tensões, a Formulação 2 apresentou diminuição de

10,4%, enquanto a Formulação 3 diminuiu 28,6%, quando comparadas com a Formulação 1. Essa redução no parâmetro TR indica que o material necessita de menos força para romper. Esse resultado está em conformidade com a diminuição do módulo de elasticidade, provavelmente pelas moléculas dos lipídeos reduziram as interações intermoleculares entre as cadeias dos polímeros (LIPATOV, 1995). Já para as amostras irradiadas verifica-se alterações no módulo de elasticidade para as três formulações: Formulação 1 (formulação padrão) reduz em 25%; na Formulação 2 reduziu em 13% e na Formulação 3, percebeu-se um aumento de 32%. Já nos resultados da tração na ruptura (TR) a Formulação 1 aumenta em 37% e a Formulação 2 aumenta 16%, enquanto que a Formulação 3 reduz em 15%. Com relação aos resultados da deformação na ruptura não apresentaram alterações significativas após irradiação. Os resultados mecânicos para o sistema irradiado mostram o impacto da radiação gama no sistema e não segue um padrão muito bem definido. Contudo, de forma geral as Formulações 2 e 3 apresentam propriedades diferentes das Formulação padrão, o que propicia várias aplicações dependendo do que se deseja.

12. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrômetro por transformada de Fourier (FT-IR) JASCO 4600. Em adição, os dados dos espectros foram tratados utilizando Análise dos Componentes Principais (PCAs - *Principal Component Analysis*). Os resultados dos espectros de FTIR-ATR (Figura 4), não indicaram mudanças estruturais nas formulações contendo os lipídeos, quando comparadas com a formulação padrão. Entretanto, os escores obtidos nas PCAs (Figura 5), indicaram que a formação padrão e as formulações contendo os lipídeos não estão concentrados em um único quadrante, sugerindo assim, que as amostras apresentam diferenças entre elas. Indicando possíveis interações entre a matriz polimérica e os lipídeos.

13. Para obtenção dos dados ópticos das amostras fez-se uso da técnica de colorimetria de triestímulos no sistema CIELAB, utilizando o do colorímetro Minolta CR 400 (Konica Minolta Sensing, Inc.) no modo reflectância, com iluminação difusa, iluminante C (tipo de fonte de luz que representa a média da luz de dia, com temperatura de cor 6740K) e os ângulos de 0° e de 2° , referentes aos ângulos de detecção e do observador, respectivamente. E as equações utilizadas na caracterização colorimétrica encontram-se na Figura 6. Os resultados obtidos da colorimetria, resumidos na Figura 7, foram obtidos pelos cálculos dos índices de amarelecimento (IY) e de escurecimento (IE). Analisando as formulações não irradiadas, verificou-se que as três formulações não apresentam diferença significativas, indicando que a adição dos lipídeos não altera as propriedades óticas do polímero. Já nas formulações após irradiação, todos os sistemas apresentaram aumento do IY e no IE evidenciando a formação de grupos cromóforos, que é uma indicação de degradação do sistema. No entanto, o percentual de aumento das formulações contendo os lipídeos é de aproximadamente 165% para o IY e 156% para o IE, enquanto que para a formulação padrão esse aumento é de 247% para o IY e 263% para o IE. Na Figura 8 são apresentados os resultados da diferença total de cor (ΔE), pode-se observar que a adição dos lipídeos não promoveu diferença total de cor, quando comparadas com a formulação padrão. Já após irradiação, verifica-se que a Formulação 1 (formulação padrão) apresenta uma variação maior de cor, que as formulações contendo os lipídeos. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos nos ensaios viscosimétricos, ou seja, as formulações contendo os lipídeos apresentam maior estabilidade radiolítica quando comparadas com a formulação padrão.

14. Os ensaios termogravimétricos para as formulações foram realizados utilizando o equipamento do LPN, TGA/DSC 2 (Mettler

Toleto) optando como gás de reação o nitrogênio (N₂), com fluxo de 50mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min em uma faixa de temperatura de 25 a 700°C. Os termogramas das formulações, apresentados na Figura 9 e os dados obtidos estão na Figura 10. Os resultados mostram que não há alterações nos valores das temperaturas de degradação térmica (T_{onset}) nem na primeira e nem na segunda etapa de degradação do polímero. Após a irradiação os valores permanecem constantes para as 3 formulações. Este resultado indica que todas as formulações apresentam uma boa estabilidade térmica e os lipídeos não impactaram nesta propriedade.

15. Os resultados da caracterização das formulações, apresentados neste relatório técnico, apontam que os lipídeos extraídos da amêndoa da *Mangifera indica* podem ser utilizados em formulações com polímeros vinílicos apresentando resistência à radiação gama. Abre-se um novo nicho para produção de formulações poliméricas com aditivos sustentáveis e amigáveis ao meio ambiente.

→ Lista de referências bibliográficas

16. Aquino, K. A. S.; Almeida, T. B.; Teixeira, R. M.; Lima, T. A. V. **Óleo da borra de café como agente estabilizante**. WO 2014 047711 A1, 2012.

17. Billmeyer, F.W. **Textbook of polymer science**. 3ª edição, J. Wiley & Sons, 1984.

18. Borjanovic, V. C.; Shenderova, R. O. A.; McGuire, C. G. E. **Polymer nanocomposites with improved resistance to ionizing radiation**. US 8475879 B1, 2013.

19. Freitas, D. M. S.; Araújo, P. L. B.; Araújo, E. S.; Aquino, K. A. S. **Effect of copper sulfide nanoparticles in poly(vinyl chloride)**

exposed to gamma irradiation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27:1546-1555, 2017.

20. American Society for Testing and Materials. **ASTM D2244-16: Standard practice for calculation of color tolerances and color differences from instrumentally measured color coordinates**. West Conshohocken, 2018.

21. Freitas, D. M. S.; Araújo, E. S.; Aquino, K. A. S.; Araújo, P. L. B. **Método de estabilização de artigo polimérico e uso de nanopartícula composta de sulfeto metálico**. BR 10 2013 025849 0 A2, 2015.

22. Guillet, J. **Polymer photophysics and photochemistry**. Cambridge University Press, 1985.

23. Lipatov, Y. S. **Polymer reinforcement**. ChemTec Publishing, 1995.

24. Navarro, D. M. A. F.; Silva, J. G. V.; Souza, J. L. O.; Aquino, K. A. S.; Lima, T. A. **Larvicida para o *Aedes aegypti* proveniente da gordura de amêndoas de sementes**. PI 0906565-2 A2, 2013.

25. Palou, E.; Malo, A. L.; Cánovas, G. V. B.; Chanes, J. W.; Swanson, B. G. **Polyphenoloxidase activity and color of blanched and high hydrostatic pressure treated banana puree**. *Journal of Food Science*, 64(1):42-45, 1999.

26. Rhim, J.; Wu, Y.; Weller, C.; Schnepf, M. **Physical characteristics of a composite film of soy protein isolate and propylene-glycol alginate**. *Journal of Food Science*, 64(1):149-152, 1999.

27. Silva, R. S.; Silva, L. A.; Araújo, P. L. B.; Araújo, E. S.; Santos, R. F. S.; Aquino, K. A. S. **ZnS nanocrystals as an additive for gamma-irradiated poly (vinyl chloride)**. *Materials Research*, 20:851-857, 2017.

28. Silva, C. F. **Desenvolvimento e avaliação de filme ativo a base de PVC incorporado com óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*)**. UFPE, 2016.
29. Silva, J. G. V.; Souza, J. L. O.; Aquino, K. A. S.; Lima, T. A. **Biodiesel a partir de gordura da amêndoa de sementes**. BR 10 2013 025849 0 A2, 2013.
30. Solomo, O.; Ciuta, Z. Z. *Journal of Applied Polymer Science*, 6:683, 1962.

REIVINDICAÇÕES

1. FORMULAÇÃO POLIMÉRICA, caracterizada pela utilização de lipídeos extraídos da amêndoa da *Mangifera indica* como agente estabilizante radiolítico.
2. FORMULAÇÃO POLIMÉRICA, conforme reivindicação 1, caracterizado pelos lipídeos serem incorporados em matrizes de polímeros vinílicos, sendo o polímero componente majoritário.
3. FORMULAÇÃO POLIMÉRICA, conforme reivindicação 1 e 2, caracterizado por ser adicionado a sistemas poliméricos e nanoestruturados.
4. FORMULAÇÃO POLIMÉRICA, conforme reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado por ser submetido à exposição de raios gamas no intervalo de 5-100 kGy.

FIGURAS

Medição de Viscosidade	Equações	Referência
Viscosidade Relativa (η_{rel})	$\eta_{rel} \approx v/v_0$	Guillet (1985)
Viscosidade específica (η_{sp})	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$	Guillet (1985)
Viscosidade reduzida (η_{red})	$\eta_{red} = \eta_{sp}/C$	Guillet (1985)
Viscosidade intrínseca [η] Solom-Ciuta	$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})}$	Solomo e Ciuta (1962)
Massa molar viscosimétrica média	$[\eta] = KM_v^a$	Billmeyer (1984)

Figura 1

Formulação	Concentrações (% m/m)	ID	Proteção (%)	Dose (kGy)	Mv (g/mol)
1	100	0,145	--	0	110287±41
				25	96260±1136
2	0,05 – 0,5	0,058	59	0	101141±1273
				25	95464±1020
3	0,5 – 2,0	0,003	97	0	105175±79
				25	104785±163

Figura 2

Formulação	Dose (kGy)	ξ (%)	E (MPa)	TR (MPa)
1	0	13,46±2,56	545,32±14,18	59,14±6,72
	25	13,86±2,56	407,00±9,05	37,00±2,16
2	0	14,64±2,08	498,00±8,00	42,20±3,10
	25	14,08±2,32	432,26±11,49	48,93±1,34
3	0	13,81±2,12	342,00±20,24	53,00±5,30
	25	15,08±0,75	452,40±18,48	45,00±8,30

Figura 3

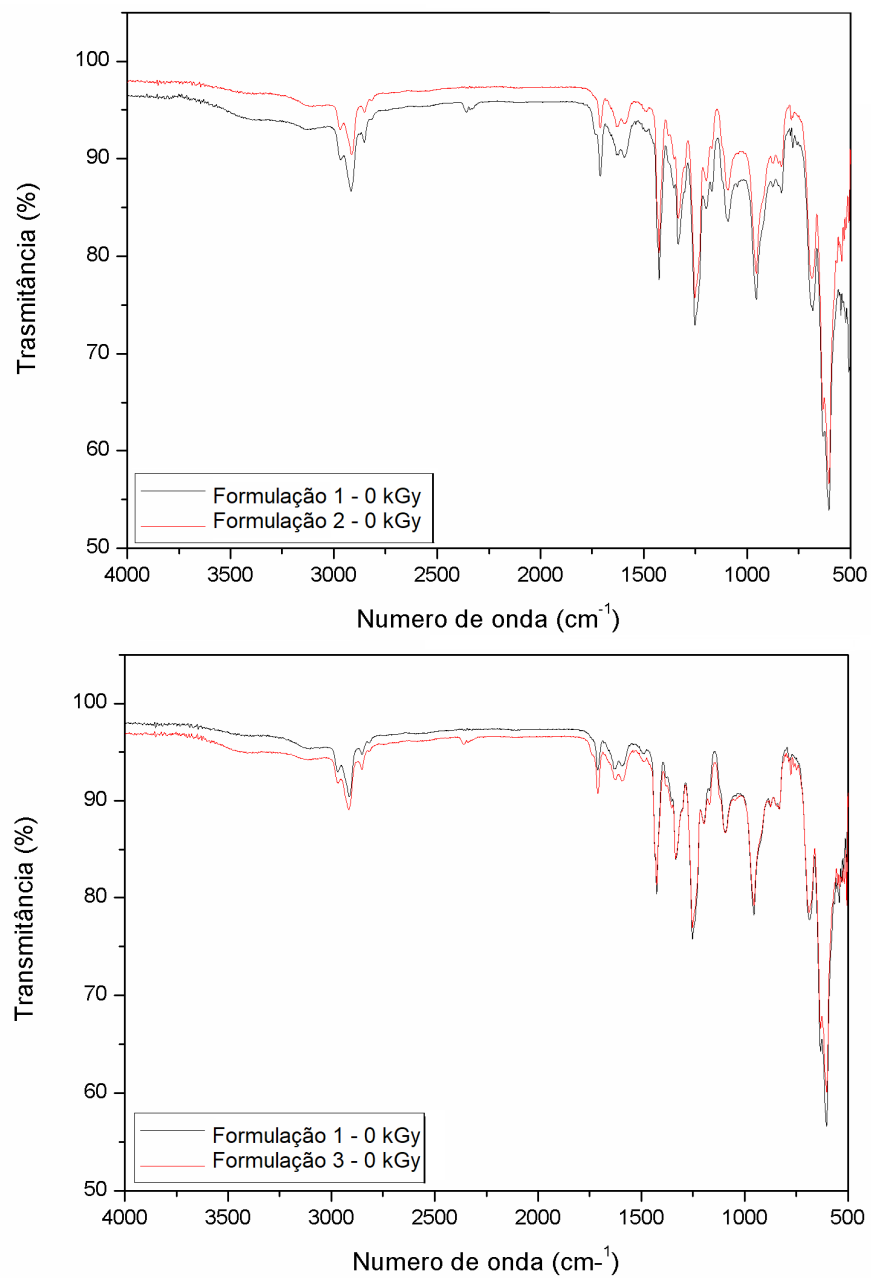


Figura 4

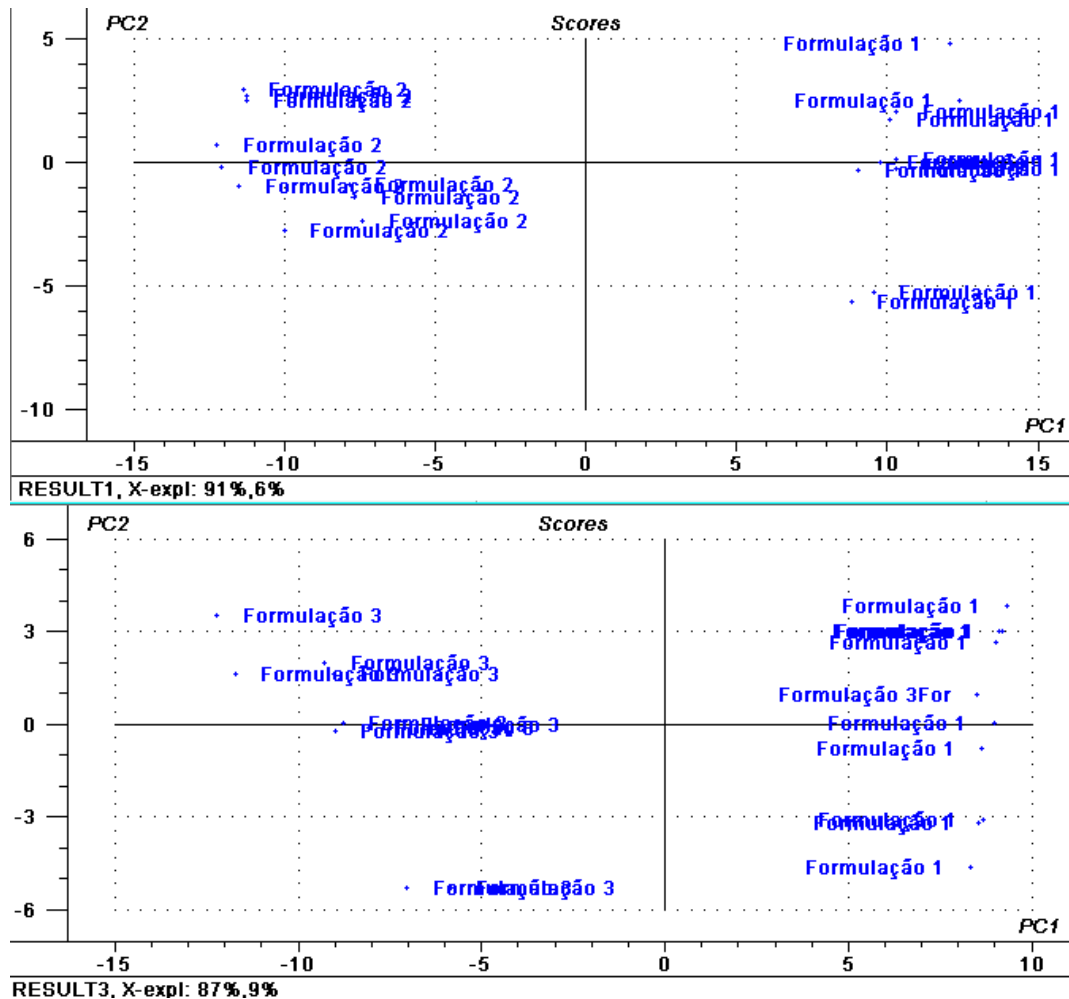


Figura 5

Medição de Viscosidade	Equações	Referência
Índice de escurecimento	$IE = [100 (X - 0,31)]/0,172$	Palou e colaboradores (1999)
Índice de amarelecimento	$AY = \frac{142.86b^*}{L^*}$	Rhim (1999)
Diferença total de cor	$\Delta E^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}}$	ASTM D2244 (2018)

Figura 6

Índices	Dose (kGy)	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3
IE	0	2,74	2,88	2,61
	25	9,96	7,33	6,73
IY	0	3,91	3,97	3,66
	25	13,58	10,57	9,70

Figura 7

Formulação	ΔE
1 (0 kGy) x 2 (0 kGy)	0,84
1 (0 kGy) x 3 (0 kGy)	1,33
2 (0 kGy) x 3 (0 kGy)	0,53
1 (0 kGy) x 1 (25 kGy)	6,40
2 (0 kGy) x 2 (25 kGy)	4,43
3 (0 kGy) x 3 (25 kGy)	4,11

Figura 8

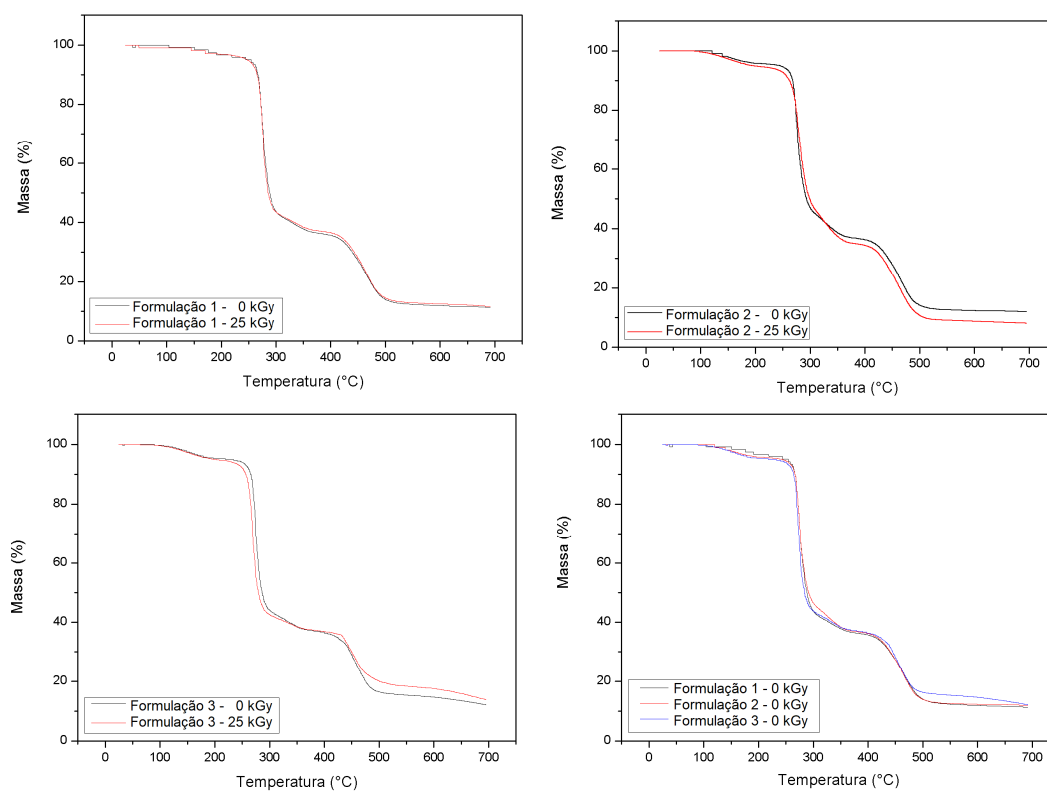


Figura 9

Formulação	Dose (kGy)	1ª Etapa		2ª Etapa	
		Onset (°C)	Endset (°C)	Onset (°C)	Endset (°C)
1	0	266	288	429	491
	25	268	284	429	490
2	0	269	290	430	492
	25	268	299	425	491
3	0	268	285	430	487
	25	261	278	433	481

Figura 10

RESUMO

FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E LIPÍDEOS EXTRAÍDOS DA AMÊNDOA DA MANGA COMO ESTABILIZANTES RADIOLÍTICOS

A formulação, objeto desta invenção, tem como base lipídeos extraídos da amêndoa da *Mangifera indica* e polímeros vinílicos. As formulações produzidas com os lipídeos brutos, nas concentrações entre 0,05 e 5%, mostraram-se eficientes na proteção radiolítica dos polímeros analisados, reduzindo mais de 50% os efeitos de cisão provindos da exposição à radiação gama, quando comparadas com a formulação padrão, sem a presença dos lipídeos. Os espectros de FTIR-ATR, associados as PCAs indicaram possíveis interações entre os lipídeos e os polímeros. Ensaio mecânicos indicaram que a adição dos lipídeos promoveu maior flexibilidade nas matrizes poliméricas analisadas. Os resultados do ensaio térmico mostraram que essa propriedade não foi alterada, permanecendo iguais aos da formulação padrão. Já a análise colorimétrica mostrou que a adição dos lipídeos não afeta a propriedade ótica dos sistemas não irradiados, enquanto que após irradiação foi verificado que a adição dos lipídeos reduziu a formação de grupos cromóforos. Diante do exposto, as formulações, objeto dessa invenção, podem ser utilizadas na indústria de polímeros cuja aplicação exija exposição à radiação gama e abre caminho para produção de formulações poliméricas a base de aditivos sustentáveis.