



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

**(11) PI 0620521-6 B1**



**(22) Data do Depósito: 22/11/2006**

**(45) Data de Concessão: 13/10/2021**

**(54) Título:** MATÉRIA TENSOATIVA

**(51) Int.Cl.:** C11D 1/00; A23L 29/262; A23L 33/24; A23L 5/00; B01F 17/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 16/12/2005 EP 05077906.5.

**(73) Titular(es):** UNILEVER IP HOLDINGS B.V..

**(72) Inventor(es):** YA CAI; JIAN CAO; MATTHEW DUNCAN GOLDING; WEICHANG LIU; VESSELIN NIKOLAEV PAUNOV; EDWARD GEORGE PELAN; SIMEON DOBREV STOYANOV; WEIZHENG ZHOU.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2006011382 de 22/11/2006

**(87) Publicação PCT:** WO 2007/068344 de 21/06/2007

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 28/05/2008

**(57) Resumo:** MATÉRIA TENSOATIVA, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA MATÉRIA TENSOATIVA, PRODUTO ALIMENTÍCIO, PROCESSO PARA PREPARAR UM PRODUTO ALIMENTÍCIO ESTABILIZADO E USO DE UMA MATÉRIA TENSOATIVA. A presente invenção fornece uma substância tensoativa que compreende fibras que foram modificadas para conferir propriedades tensoativas às referidas fibras e dar-lhes um ângulo de contato entre 60198° e 120198°, em que as fibras possuem uma relação de aspecto de mais de 10 a 1.000. A substância tensoativa pode ser usada para formação e estabilização de espuma e emulsões, revestimentos, encapsulação e liberação de drogas. Ela pode ser usada nas seguintes indústrias: alimentos, cuidado doméstico e pessoal, indústria petrolífera, agricultura, têxteis, construção, polimerização de emulsões, couro, plásticos, papel e farmacologia.

## **“MATÉRIA TENSOATIVA”**

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A presente invenção trata de novas matérias tensoativas e sua aplicação no campo da formação e estabilização de espuma e emulsões, revestimentos, encapsulação e liberação de drogas. Mais particularmente, ela trata de uma matéria tensoativa que compreende fibras tensoativas e um método para preparar a referida matéria tensoativa, bem como produtos que compreendem a referida matéria tensoativa.

### **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

[002] Um agente tensoativo ou surfactante é uma substância que reduz a tensão de superfície do meio no qual é dissolvida e/ou a tensão interfacial com outras fases. Conseqüentemente, é positivamente adsorvido no líquido/vapor e/ou outras interfaces.

[003] Os agentes tensoativos são amplamente utilizados na indústria, por exemplo, em alimentos, composições de limpeza e produtos de cuidado pessoal. Nos alimentos, eles são utilizados para alcançar emulsões de fases oleosas e aquosas, tais como pastas graxas ou maionese. Em aplicações na área de lavanderia e limpeza, eles são utilizados para solubilizar a sujeira e mantê-la em solução, de modo que possa ser efetivamente removida do tecido.

[004] Para aplicações na área de limpeza, os compostos tensoativos podem ser escolhidos entre os tensoativos aniônicos, catiônicos, não-iônicos, anfóteros e zwitteriônicos. Muitos compostos tensoativos apropriados estão disponíveis e detalhadamente descritos na literatura, por exemplo, em *"Surface-Active Agents and Detergents"*, Volumes I e II, de Schwartz, Perry e Berch.

[005] Os compostos detergentes ativos mais comumente utilizados são sabões e compostos sintéticos não-detergentes aniônicos e não-iônicos. Como exemplos de tensoativos aniônicos, pode-se citar os

alquilbenzeno sulfonatos, em particular os alquilbenzeno sulfonatos lineares que possuem um comprimento de cadeia alquila de C8-C15; alquilsulfatos primários e secundários, particularmente alquil sulfatos primários com C8-C15; alquil éter sulfatos; olefina sulfonatos; alquil xileno sulfonatos; dialquil sulfosucinatos; e sulfonatos de éster de ácidos graxos. Os sais de sódio são geralmente preferidos.

[006] Exemplos de tensoativos não-iônicos incluem os álcoois etoxilados, primários e secundários, em particular os álcoois etoxilados alifáticos com C8-C20, com uma média de 1 a 20 mols de óxido de etileno por mol de álcool, e mais especialmente os álcoois etoxilados alifáticos, primários e secundários, com C10-C15, com uma média de 1 a 10 mols de óxido de etileno por mol de álcool, mais especialmente 3 a 7 mols de óxido de etileno por mol de álcool. Tensoativos não-iônicos não etoxilados incluem alquilpoliglicosídeos, os monoéteres de glicerol e as polihidroxiamidas (glucamida).

[007] A escolha da matéria tensoativa (surfactante) e da quantidade presente dependerão do uso desejado da composição detergente. Para composições de lavagem de tecido, podem-se escolher diferentes sistemas tensoativos, bem conhecidos pelos técnicos no assunto, bem como para os produtos de lavagem das mãos ou produtos para lavagem mecânica de louças.

[008] Nos alimentos, as matérias tensoativas são geralmente utilizadas para preparar emulsões. Emulsões comestíveis são utilizadas como base para vários tipos de produtos alimentícios. As composições para maionese, por exemplo, compreendem emulsões comestíveis óleo-em-água que contêm entre 80 e 85% em peso de óleo, e gema de ovo, sal, vinagre e água. As composições para são apreciadas por muitos consumidores, e particularmente em sanduíches, patês, com peixe e outras aplicações alimentícias. O óleo presente nas emulsões comestíveis utilizadas nesses

produtos alimentícios está geralmente presente na forma de gotículas dispersadas na fase aquosa. Além do tamanho das gotículas e da quantidade de gotículas dispersadas, a estrutura compacta das gotículas de óleo resulta no comportamento reológico característico das emulsões usadas para fazer o produto alimentício desejado, tal como maionese ou margarina.

[009] Os agentes tensoativo que são mais comumente utilizados em aplicações alimentícias compreendem emulsificantes de baixo peso molecular que se baseiam primariamente em derivados de ácidos graxos. Como exemplos pode-se citar: as lecitinas, os monoglicerídeos (saturados e insaturados), os polissorbatos de ésteres (Tweens), os ésteres de sorbitano (Spans), os ésteres de poliglicerol, o monoestearato de propileno glicol, os estearoil lactilatos de cálcio e de sódio, os ésteres de sucrose, os ésteres de ácidos orgânicos (lático, acético, tartárico, succínico) de monogliceródeos. As proteínas e outros biopolímeros tensoativos também podem ser utilizados para esse fim. Como exemplos típicos de proteínas alimentícias, pode-se citar as proteínas do leite (caseínas e proteínas do soro), a proteína de soja, a proteína do ovo, a proteína do tremoço, a proteína da ervilha, a proteína do trigo. A título de exemplos de outros biopolímeros tensoativos, pode-se citar a goma arábica, a pectina tensoativa modificada e o amido modificado.

[010] Recentemente, o interesse pelo estudo de partículas sólidas de sistemas dispersos foi reativado. Grande parte dessa atividade foi estimulada pela pesquisa de Binks e colaboradores (Binks, B. P. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2002, 7, 21), embora os princípios dessa estabilização tenham sido observados há pelo menos 100 anos (Ramsden, W. Proc. R. Soc. London 1903, 72, 156). A vantagem dessa estabilização de partícula é que é quase impossível deslocar uma partícula absorvida depois que ela foi adsorvida em uma interface. Isso dá origem a emulsões de partículas estabilizadas e espumas de excelente estabilidade, especialmente em relação

aos mecanismos de maturação e desproporcionamento.

[011] Enquanto o uso de partículas para estabilizar emulsões óleo-em-água, água-em-óleo e emulsões duplas e espumas têm sido amplamente demonstrado nos últimos anos, um número bem menor de pesquisas foi realizado sobre as estruturas não-esféricas no que diz respeito à estabilização de interfaces. Além disso, foi demonstrado recentemente por Alargova et . al. (Langmuir, 2004, 20, 10371), que bastões de epóxi podem ser utilizados para conferir estabilização interfacial às emulsões e espumas.

[012] Apesar do fato de diversas matérias tensoativas serem conhecidas e estarem disponíveis, existe uma necessidade contínua de novas alternativas ou de matérias tensoativas melhoradas, em particular de matérias tensoativas que sejam amigáveis ao meio ambiente que possuam boas propriedades de biodegradabilidade. É, portanto, um objeto da presente invenção fornecer tais matérias tensoativo. Outro objeto consiste em fornecer matérias tensoativas que sejam úteis na estabilização de emulsões e espumas.

[013] De modo surpreendente, verificou-se que uma ou mais dos objetos supramencionados podem ser realizados com a matéria tensoativa da presente invenção, que se caracteriza pelo fato de compreender fibras que foram modificadas para conferir propriedades tensoativas às referidas fibras e dar um ângulo de contato entre 60° e 120°.

[014] Os presentes inventores confirmaram que a forma e o tamanho são de importância crítica para a estabilidade coloidal de espumas e emulsões. As formas semelhantes à bastonetes (fibrila) são mais eficientes do que as partículas esféricas. Outro fator chave para uma boa espuma e estabilização da emulsão é um ângulo de contato de partícula na interface óleo/água ou ar/água, que deve ser o mais próximo possível de 90°. As estruturas de forma semelhante a bastonetes precisam então ter um desenho anfipático (a estabilização óleo/água e água/óleo dependem do equilíbrio

relativo entre hidrofobicidade e hidrofília).

[015] As estruturas de tipo bastonete e de tipo fibra tais como a celulose microcristalina (MCC) e as fibras de plantas naturais têm sido usadas em sistemas alimentícios. Tais estruturas muitas vezes encontram aplicação como agentes estruturadores de volume, dando uma contribuição para a reologia de uma formulação, sem apresentar a tendência de adsorver nas interfaces ou apresentar propriedades tensoativas.

#### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

[016] De acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção fornece uma matéria tensoativa que se caracteriza pelo fato de compreender fibras que foram modificadas de modo a conferir propriedades tensoativas às referidas fibras, dando-lhes um ângulo de contato entre 60° e 120°, em que as fibras possuem uma relação de aspecto de mais de 10 a 1.000.

[017] De acordo com um segundo aspecto, a presente invenção fornece um processo para preparar a mencionada matéria tensoativa.

[018] De acordo com um terceiro aspecto, a presente invenção fornece um produto que compreende a referida matéria tensoativa para a formação e estabilização de espuma e emulsão, revestimentos, encapsulação e liberação de drogas. O quarto aspecto envolve a aplicação da referida matéria tensoativa em cuidado doméstico e pessoal, alimentos, campo petrolífero, agricultura, têxtil, construção, polimerização de emulsões, couro, plásticos, polpa, papel e farmacologia.

#### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

[019] Em um primeiro aspecto, a presente invenção refere-se a uma matéria tensoativa que compreende fibras naturais que foram modificadas. Pela palavra “fibra” entende-se qualquer estrutura, especialmente uma estrutura particulada insolúvel, em que a relação entre o comprimento e o diâmetro varia de 10 ao infinito. Aqui, o diâmetro indica a maior distância da

seção transversal. As matérias substanciais da “fibra” podem ser orgânicas, inorgânicas, poliméricas e macromolecular. A topologia da fibra pode ser linear ou ramificada (em forma de estrela). A relação de aspecto nesse caso é definida como relação de aspecto da ramificação mais longa.

[020] As fibras utilizadas na presente invenção possuem um comprimento de 0,1 a 100 micrômetros, de preferência de 1 a 50 micrômetros. Seu diâmetro varia de 0,01 a 10 micrômetros. A relação de aspecto (comprimento / diâmetro) é geralmente superior a 10, de preferência superior a 20 a 1.000.

[021] As fibras podem ser de origem orgânica e inorgânica. Em particular, as fibras orgânicas naturais feitas de uma forma cristalina insolúvel de carboidratos, tais como a celulose microcristalina, podem ser usadas. Tais fibras possuem a vantagem de ser muito biodegradável, o que é favorável para o meio ambiente. Frequentemente, as fibras orgânicas possuem também grau alimentício. Um exemplo de fonte apropriada é a celulose microcristalina obtida de *Acetobacter*. Outros exemplos são fibras cítricas, fibras de cebola, seda, ácido esteárico, polihidroxi butirato valerato, PVP (polivinil pirrolidona), PCL (policaprolactona), seus derivados e copolímeros, e outros polímeros que podem ser inchados com um diâmetro que varia de 0,01 a 30 micrômetros.

[022] Exemplos de fibras inorgânicas são  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , borato de alumínio, titanato de potássio, titanato de bário, hidroxiapatita, atapulgita, mas outros cristais inorgânicos com morfologia similar a fibra também podem ser utilizados.

[023] As fibras que são utilizadas na presente invenção não são usadas como tais, mas em forma modificada. Como consequência da modificação, o ângulo de contato é modificado de modo a variar na faixa entre  $60^\circ$  e  $120^\circ$ , de preferência entre  $70^\circ$  e  $110^\circ$ , mais preferencialmente entre  $80^\circ$  e  $100^\circ$ . Por ângulo de contato entende-se um ângulo de contato de três fases na

interface água/ar/fibra ou na interface água/óleo/fibra, dependendo do tipo de produto no qual a matéria tensoativa da presente invenção é utilizada. Para espumas, será o ângulo de contato água/ar/fibra, para emulsões, o ângulo de contato água/óleo/fibra.

[024] O ângulo de contato pode ser medido por uma técnica de captura de gel tal como descrita por Paunov (Langmuir, 2003, 19, 7970-7976) ou ainda usando-se um aparelho de medida de ângulo de contato comercial tal como o Dataphysics OCA20.

[025] A modificação das fibras pode ser realizada por meios químicos ou físicos. A modificação química envolve esterificação ou eterificação, por meio de grupos hidrofóbicos, tais como grupos estearato e etóxi, por meio de técnicas bem conhecidas. A modificação física inclui o revestimento das fibras com matérias hidrofóbicas, por exemplo, etilcelulose ou hidroxipropil celulose. Pode-se também utilizar ceras, tais como goma laca, cera de carnaúba ou de abelhas. Pode-se também usar gordura e ácidos graxos tais como o ácido esteárico. O revestimento pode ser realizado por precipitação coloidal usando-se solvente ou mudança de temperatura, por exemplo. A modificação física pode também envolver a “decoreção” dos materiais em forma de bastonete usando-se nanopartículas hidrofóbicas, por exemplo, sílica.

[026] De acordo com a presente invenção, pode-se usar o processo de esterificação controlada de celulose microcristalina (Antova et . al, Carbohyd. Polym., 2004, 57 (2), 131) como uma via possível para uma modificação da hidrofobia controlada e obter então partículas com propriedades tensoativas. Com base nesse princípio, entende-se que o técnico no assunto pode facilmente encontrar outras vias para modificar a hidrofobia de outros tipos de fibras de origem orgânica ou inorgânica.

[027] De acordo com outro aspecto da presente invenção, ela

fornece uma matéria tensoativa, que pode ser obtida por modificação de fibras de modo a conferir propriedades tensoativas às referidas fibras e dar-lhes um ângulo de contato entre 60° e 120°, em que a referida fibra possui uma relação de aspecto de mais de 10 a 1.000.

[028] As aplicações possíveis para as matérias tensoativas da presente invenção estão no campo da formação de espuma e estabilização de espuma e emulsão, por exemplo como estabilizadores para sorvetes, estabilizados de emulsão para maionese ou margarina, agente de formação de espuma para produtos de cuidado doméstico e pessoal tais como dentifrícios, e como agente de flutuação, por exemplo na indústria de mineração. Elas também podem ser usadas para revestimentos, encapsulação e liberação de drogas.

[029] As indústrias em que as matérias tensoativas da presente invenção podem ser aplicadas incluem cuidados domésticos e pessoais, alimentos, indústria petrolífera, agricultura, têxteis, construção, indústria de polímeros (polimerização em emulsões), couro, plásticos, polpa, papel e farmacologia.

[030] A presente invenção será ilustrada mais detalhadamente nos exemplos não limitativos dados a seguir.

#### **EXEMPLO 1**

[031] Em um Becker de 50 ml, 0,05g de etil celulose (EC, produto da Aldrich, viscosidade: 10 cps) foram adicionados a 20 ml de acetona. A seguir, sob ultrassonificação (Branson Ultrasonics Corporation, 5510E-DTH) e agitação magnética (IKA, RCT basic), a etil celulose é gradualmente dissolvida para formar uma solução homogênea. Depois, 0,2g de celulose microcristalina (MCC, em forma de bastonete, Diâmetro: ~20nm, Comprimento: dezenas a várias dezenas de microns) foram adicionados ao sistema e ultrassonificação foi aplicada durante 10 minutos para induzir a dispersão homogênea das fibras

MCC. Como um não solvente de etil celulose, 10 ml de água foram pingados no sistema acima para induzir a coacervação de etil celulose, durante a qual as partículas de etil celulose coacervadas se ligaram às fibras MCC. Posteriormente, a acetona foi completamente removida por agitação ou sob pressão reduzida e temperatura elevada. A dispersão aquosa de MCC/etil celulose obtida foi utilizada para pesquisar a espumabilidade e a estabilidade da espuma. As espumas foram preparadas à temperatura ambiente por agitação produzida com a mão por um período de 40 segundos. As espumas estabilizadas com esse material são estáveis em condições ambiente por mais de duas semanas.

### **EXEMPLO 2**

[032] 4,0 g de  $\text{CaCO}_3$  em forma de bastonete (fornecido pela Qinghai Haixing Science and Technology Development Co., Ltd, China, Diâmetro: ~2 microns, Comprimento: ~50 microns) foram dispersados em 40 ml de uma solução de acetona contendo 0,20 g de etil celulose (EC, produto da Aldrich, viscosidade: 10 cps). Foi usada ultrassonificação (Branson Ultrasonics Corporation, 5510E-DTH) durante 10 minutos para induzir uma dispersão homogênea do  $\text{CaCO}_3$ . Então, 160 ml de água foram rapidamente vertidos na dispersão para tornar o depósito de etil celulose estável na superfície das partículas de  $\text{CaCO}_3$ . Após agitação magnética (IKA, RCT básica) durante 2 minutos, a dispersão foi filtrada, e o bolo filtrado foi imediatamente secado em um forno a vácuo a 80°C. Finalmente, foi obtido o composto  $\text{CaCO}_3$ /etil celulose. Então, o pó foi colocado em água para investigar a espumabilidade e a estabilidade da espuma. As espumas foram preparadas à temperatura ambiente por agitação produzida com a mão por um período de 40 segundos. As espumas estabilizadas com essas matérias são estáveis por mais de um mês. O volume inicial da espuma aumentou linearmente com a quantidade de matéria adicionada. É interessante notar que o volume de espuma inicial das

espumas estabilizadas com essas matérias atinge um máximo a um razão de EC:CaCO<sub>3</sub> de aproximadamente 1:20 (que foi escolhida neste exemplo).

### **EXEMPLO 3**

[033] 4,0 g ZnO em forma de bastonete (de tipo tetrapóide, fornecido pela Chengdu Advanced Technologies e Crystal-Wide Co., Ltd, China, Diâmetro: ~ 2 microns, Comprimento: várias dezenas de micron) foram dispersados em 40 ml de uma solução de acetona contendo 0,20 g de etil celulose (EC, produto da Aldrich, viscosidade: 10 cps). Foi utilizada ultrassonificação (Branson Ultrasonics Corporation, 5510E-DTH) para induzir 10 minutos a dispersão homogênea do ZnO. Então, 160 ml de água foram rapidamente vertidos na dispersão para tornar o depósito de etil celulose estável sobre a superfície das partículas de ZnO. Após agitação magnética (IKA, RCT basic) durante 2 minutos, a dispersão foi filtrada, e o bolo filtrado foi imediatamente secado em um forno a vácuo a 80°C. Finalmente, foi obtido um composto ZnO/ etil celulose. A seguir, o pó foi colocado em água para investigar a espumabilidade e a estabilidade da espuma. As espumas foram preparadas à temperatura ambiente por agitação produzida com a mão por um período de 40 segundos. As espumas estabilizadas com esse material são estáveis em condições ambiente por mais de duas semanas.

### REIVINDICAÇÕES

1. MATÉRIA TENSOATIVA, caracterizada por compreender fibras que foram modificadas por meios físicos ou químicos de forma a conferir propriedades tensoativas às referidas fibras, e dar-lhes um ângulo de contrato de três fases na interface água/ar/fibra ou na interface água/óleo/fibra entre 60° e 120°, em que as fibras possuem uma estrutura particulada insolúvel, e possuem uma relação de aspecto de mais de 10 a 1.000.

2. MATÉRIA TENSOATIVA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por possuir um ângulo de contato entre 70° e 110°, de preferência entre 80° e 100°.

3. MATÉRIA TENSOATIVA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelas fibras possuírem um comprimento de 0,1 a 100 micrômetros, de preferência de 1 a 10 micrômetros.

4. MATÉRIA TENSOATIVA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pela modificação química envolver esterificação ou eterificação, por grupos hidrofóbicos, e a modificação física incluir revestimento das fibras com materiais hidrofóbicos.

5. MATÉRIA TENSOATIVA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelas fibras serem fibras orgânicas.

6. MATÉRIA TENSOATIVA, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelas fibras serem fibras de celulose, por exemplo, fibras cítricas.

7. MATÉRIA TENSOATIVA, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelas fibras serem celulose microcristalina.

8. MATÉRIA TENSOATIVA, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelas fibras serem celulose microcristalina que pode ser obtida de *Acetobacter*.

9. MATÉRIA TENSOATIVA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelas fibras serem inorgânicas.

10. MATÉRIA TENSOATIVA, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelas fibras serem selecionadas no grupo constituído por  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , borato de alumínio, titanato de potássio, titanato de bário, hidroxiapatita, atapulgita, e outros cristais com morfologia similar a fibra.

11. MATÉRIA TENSOATIVA, caracterizada por ser obtida por modificação de fibras por meios físicos ou químicos de forma a conferir propriedades tensoativas às referidas fibras e dar-lhes um ângulo de contato de três fases, na interface água/ar/fibra ou na interface água/óleo/fibra, entre  $60^\circ$  e  $120^\circ$ , em que as fibras possuem estrutura particulada insolúvel e possuem uma relação de aspecto de mais de 10 a 1.000.