



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

(21) BR 112020024038-9 A2



(22) Data do Depósito: 29/05/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 09/02/2021

(54) **Título:** MICROPARTÍCULA DE COBRE COM ATIVIDADE ANTIBACTERIANA E/OU BIOCIDA, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA CONCENTRADA (LOTE PRINCIPAL) COM ATIVIDADE ANTIBACTERIANA E/OU BIOCIDA E USOS DAS REFERIDAS MICROPARTÍCULAS DE COBRE E COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA CONCENTRADA

(51) **Int. Cl.:** C01G 3/02; C01G 3/10; C08K 3/01; C08K 3/015; C08K 3/08; (...).

(71) **Depositante(es):** COPPERPROTEK SPA..

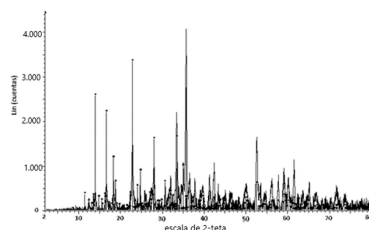
(72) **Inventor(es):** JAVIER IGNACIO LAVÍN CARRASCO.

(86) **Pedido PCT:** PCT IB2018053819 de 29/05/2018

(87) **Publicação PCT:** WO 2019/229495 de 05/12/2019

(85) **Data da Fase Nacional:** 25/11/2020

(57) **Resumo:** Uma micropartícula de cobre com atividade antibacteriana e/ou biocida, em que cada micropartícula tem uma composição regular, cristalina e microestruturada que compreende 5 compostos de cobre diferentes: Antlerita  $\text{Cu}_3+2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ , Brocantita  $\text{Cu}_4+2\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , Calcantita  $\text{Cu}+2\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Natrocalcita  $\text{NaCu}_2+2(\text{SO}_4)2\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$  e hidróxido de sulfato de cobre hidratado  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}/2\text{CuSO}_4\cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , em que a micropartícula tem um tamanho entre 5 e 50  $\mu\text{m}$ . Um processo para a preparação de micropartículas de cobre com atividade antibacteriana e/ou biocida. Uma composição polimérica concentrada (lote principal) com atividade antibacteriana e/ou biocida que é incorporada durante o processo de extrusão em polímeros fundidos para formar produtos rígidos ou flexíveis, tais como fibras, filamentos e folhas. Um uso de uma micropartícula de cobre com atividade antibacteriana e/ou biocida. Um uso de uma composição polimérica concentrada (lote principal) com atividade antibacteriana e/ou biocida.



**MICROPARTÍCULA DE COBRE COM ATIVIDADE ANTIBACTERIANA E/OU  
BIOCIDA, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA  
CONCENTRADA (LOTE PRINCIPAL) COM ATIVIDADE ANTIBACTERIANA E/OU  
BIOCIDA E USOS DAS REFERIDAS MICROPARTÍCULAS DE COBRE E  
COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA CONCENTRADA**

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere a uma micropartícula de cobre de multicomposto microestruturada com atividade bacteriana e/ou biocida que compreende em sua estrutura 5 tipos diferentes de compostos de cobre, todos regulares e cristalinos, que explicam as propriedades estruturais vantajosas da micropartícula: Antlerita  $\text{Cu}_3^{+2}(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ , Brocantita  $\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , Calcantita  $\text{Cu}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Natrocalcita  $\text{NaCu}_2^{+2}(\text{SO}_4)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , hidróxido de sulfato de cobre  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 2\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . A composição homogênea da micropartícula de multicomposto microestruturada permite que as características de velocidade de liberação diferencial de cada um dos 5 compostos de cobre diferentes sejam uniformes em todo o material em que são incorporados, em que cada composto de cobre exerce seu efeito antibacteriano e/ou biocida individualmente ao mesmo tempo em todos os locais onde a estrutura de micropartícula está presente. Devido à inclusão dos cinco compostos de cobre na mesma micropartícula microestruturada, temos distribuição homogênea e uniforme desses compostos, que também possibilita o uso de menos doses, contribuindo para a característica translúcida do material.

[002] O processo de produção da micropartícula de multicomposto microestruturada consiste na preparação de uma dispersão de hidróxido de cobre em estado de gel, que é emulsificada com uma solução de sulfato de cobre em água como o solvente, essa dispersão/solução é imediatamente seguida por um processo de secagem por aspersão em um fluxo de ar quente.

[003] O uso da micropartícula na produção de materiais com atividade antibacteriana e/ou biocida também é divulgado.

[004] O escopo da invenção também inclui uma composição polimérica concentrada (lote principal) que compreende a micropartícula de cobre de multicomposto microestruturada descrita e um polímero ou resina, que pode ser incluída em outros/vários materiais para conferir atividade antibacteriana e/ou biocida aos mesmos. Particularmente, o lote principal pode ser usado na estruturação de folhas de multicamadas com atividade antibacteriana e/ou biocida.

#### ANTECEDENTES

[005] Aplicação de sais de cobre e micropartículas de cobre em polímeros e resinas para o controle da proliferação de crescimento.

[006] O surgimento de micro-organismos multirresistentes tem desencadeado a busca por novos compostos que sejam capazes de combater a proliferação bacteriana sem adquirir resistência, como é o caso dos agentes atualmente em uso (Betancourt *et al.* 2016).

[007] O desenvolvimento da nanotecnologia tem permitido a criação de materiais que podem ter dimensões da ordem de micrômetros e nanômetros, materiais que apresentam características muito promissoras como agentes antimicrobianos (Chatterjee *et al.* 2014). As nanopartículas e micropartículas têm a capacidade de atuar de forma independente ou como transportadores de outras moléculas e, em virtude de suas características de área de superfície, volume e estrutura, podem desencadear respostas biológicas (Chatterjee *et al.* 2014).

[008] O cobre está entre os elementos químicos usados para formar nano e micropartículas. Compostos e complexos de cobre têm sido usados em formulações e produtos para a desinfecção de líquidos, sólidos e tecidos

humanos (Delgado *et al.* 2011).

[009] Diferentes documentos da técnica anterior descreveram a incorporação de compostos de cobre e nano-/micropartículas de cobre em sólidos com o objetivo de produzir um produto com propriedades antibacterianas e/ou biocidas.

[010] No caso de materiais e fibras do tipo têxtil, o documento US 8183167 (B1) divulga substratos de tecido que são ligados covalentemente com nanopartículas de cobre e/ou prata que apresentam atividade antimicrobiana.

[011] O documento US 5458906 A apresenta um método para o tratamento de substratos biodegradáveis com compostos antibacterianos, entre os mesmos, o cobre. O documento US 7754625B2 descreve um material têxtil antimicrobiano que compreende uma ou mais fibras ou filamentos naturais ou sintéticos que são combinados com um agente antimicrobiano, em que o dito agente antimicrobiano compreende uma quantidade predominante de um sal de zinco solúvel em água em combinação com pelo menos uma fonte de íons de prata antimicrobianos e pelo menos uma fonte de íons de cobre.

[012] O documento US 7169402B2 apresenta um material polimérico antimicrobiano e antiviral que tem partículas microscópicas de cobre iônico nele encapsuladas, as quais estão incluídas na superfície do produto a ser formado.

[013] No documento CL201300332 (WO 2014117286 A1), uma matriz impregnável de origem vegetal, animal ou sintética ou suas misturas em diferentes proporções que contém um composto antimicrobiano correspondente a  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  é divulgada.

[014] O documento CL201500921 divulga um material à base de celulose que incorpora um agente antibacteriano correspondente a um composto de cobre, micropartículas ou nanopartículas de cobre misturadas. Um método para fabricar um material à base de celulose que inclui etapas para a adição de

micropartículas ou nanopartículas de cobre é incluído.

[015] O documento CL 201503652, por sua vez, apresenta um filme adesivo translúcido que apresenta atividade antibacteriana protetora de superfície, filme adesivo que compreende nanopartículas de cobre, quitosana, gelatina e glutaraldeído.

[016] Vários materiais foram desenvolvidos especificamente para a indústria de alimentos para embalar alimentos. Os documentos WO 2014001541 A1, WO 2012127326 A1 e WO 2000053413 A1 descrevem a produção de materiais poliméricos que contêm partículas de cobre para uso em embalagens de alimentos com propriedades antibacterianas e/ou biocidas. Os materiais previstos nestes documentos incluem compostos de cobre ou partículas de cobre, com o óxido de cobre o principal entre eles.

[017] Embora existam vários antecedentes com referência à adição de compostos de cobre e micropartículas de cobre suportadas em diferentes tipos de carreador ou misturas dos mesmos em matrizes e materiais poliméricos para conceder propriedades antibacterianas, as propostas variam no que diz respeito ao estado de oxidação de cobre. O estado de oxidação do cobre influenciará na solubilidade do tipo de cobre e, conseqüentemente, no comportamento de liberação do mesmo a partir do material polimérico; além do mais, os diferentes carreadores usados tendem a tornar as partículas essenciais volumosas.

[018] No que diz respeito aos materiais antibacterianos e/ou biocidas para embalagens ou recipientes, é necessário produzir liberação rápida e instantânea no recipiente para inibir o crescimento superficial de micro-organismos nos alimentos que causam sua deterioração e estão presentes no momento do empacotamento (bactérias do tipo RAM). A liberação de médio prazo também é necessária para inibir surtos causados pelo manuseio particular de cada operação, mudanças de temperatura e armazenamento, entre outras coisas. Na

prática, portanto, é necessário que um material inclua micropartículas de cobre com solubilidade ( $K_{ps}$ ) que possibilite sua liberação imediata, contínua e residual ao longo do tempo, mantendo concentrações de cobre que lhe permitem ter um efeito antibacteriano e/ou biocida, mas que também são concentrações de cobre que permitem evitar a toxicidade associada a este composto ou migração em excesso para os produtos alimentícios em contato. Em outras palavras, é necessário um material com efeito antibacteriano e/ou biocida melhorado em concentrações mais baixas de cobre.

[019] A composição específica da micropartícula da presente invenção permite a produção de materiais translúcidos, uma característica importante no caso de materiais de embalagem de alimentos, pois o fato de a partícula não ter nenhum carreador para sustentá-la e torná-la volumosa confere translucidez ao material.






[020] No caso da presente invenção, é proposta a produção de uma micropartícula de cobre que compreende 5 tipos de compostos de cobre, cada um com diferentes solubilidades ( $K_{ps}$ ). Por outro lado, a presença de compostos de sulfato de cobre ( $K_{ps} = 4 \times 10^{-36}$ ), que se dissociam instantaneamente em contato com a umidade - um composto de cobre de liberação rápida - possibilitará a produção de um efeito antibacteriano e/ou biocida direto e imediato sobre o material que o contém. Por outro lado, a presença de compostos de hidróxido de cobre ( $K_{ps} = 2,2 \times 10^{-14}$ ) - um composto com menos solubilidade - confere ao mesmo um efeito bactericida e/ou biocida que é sustentado ao longo do tempo. Essa micropartícula oferece a vantagem de ter a capacidade de fornecer 5 compostos de cobre diferentes, com suas próprias qualidades e vantagens intransferíveis, que são fornecidos no mesmo local ou espaço físico ao serem introduzidos no polímero final ou onde quer que sejam colocados, proporcionando todas as qualidades e vantagens de cada um dos

compostos individuais ao mesmo tempo no mesmo local e espaço físico, condição indispensável quando são necessárias baixas dosagens, para evitar perda de translucidez e liberações de cobre que podem passar para os produtos em contato, sem diminuir sua eficácia antibacteriana e/ou biocida, sendo eficiente ao longo do tempo, todos no mesmo local, de forma homogênea e em contato com alimentos ou outros tipos de produtos ou superfícies onde altos níveis de íons de cobre de livre circulação não são necessários. Assim, o efeito antibacteriano e/ou biocida de cada um dos 5 compostos de cobre pode ser fornecido homogeneamente e em baixas dosagens devido à composição específica da micropartícula de acordo com a presente invenção.

#### DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[021] Figura 1 - Imagens de microscópio eletrônico de varredura de um espécime de micropartículas de cobre da invenção. a) Imagem obtida com ampliação de 10,00 KX; b) Imagem com uma ampliação de 2,50 KX, c) Imagem com uma ampliação de 500X yd) Imagem obtida com uma ampliação de 100 X.

[022] Figura 2 - Determinação da composição elementar de micropartículas de cobre da invenção por meio de microscópio eletrônico de varredura acoplado a um detector de EDS. Em a), é apresentado o resultado do mapeamento dos elementos que compõem a micropartícula: carbono, oxigênio, enxofre e cobre; b) mostra um diagrama da composição elementar das micropartículas de cobre da invenção.

[023] Figura 3 - Padrão de difração de raios X de espécime de micropartícula de cobre da invenção. O difractograma representado por  corresponde a antlerita  $\text{Cu}_3^{+2}(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ,  corresponde a brocantita  $\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ,  corresponde a calcantita  $\text{Cu}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  corresponde a natrocalcita  $\text{NaCu}_2^{+2}(\text{SO}_4)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  corresponde a hidróxido de sulfato de cobre hidratado  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 2\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[024] A presente invenção se refere a uma micropartícula de cobre de multicomposto microestruturada que compreende em sua composição 5 tipos diferentes de composto de cobre: Antlerita  $\text{Cu}_3^{+2}(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ , Brocantita  $\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , Calcantita  $\text{Cu}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Natrocalcita  $\text{NaCu}_2^{+2}(\text{SO}_4)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  e hidróxido de sulfato de cobre hidratado  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 2\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , todos de forma regular e cristalina, que conferem as propriedades estruturais vantajosas das micropartículas. A micropartícula que faz parte do escopo da invenção tem um tamanho definido entre 5 e 50  $\mu\text{m}$ , particularmente entre 10 e 40, e mais particularmente entre 10 e 15  $\mu\text{m}$ .

[025] A micropartícula descrita acima é produzida por meio de um método que compreende as seguintes etapas:

a) preparar uma solução de sulfato de cobre solubilizado em água destilada na razão de 1:10 de p/p.

b) adicionar à solução obtida na etapa a) uma solução de hidróxido de sódio a 10% de p/v e água destilada até se obter uma solução com um pH entre 4 e 6.

c) após 24 horas, separar o sobrenadante e o precipitado que é um gel de hidróxido de cobre;

d) o precipitado em um estado de gel obtido na etapa c) é emulsificado em uma solução de sulfato de cobre em água destilada preparada na razão de 1:5 de p/v;

e) submeter a emulsão obtida na etapa d) a um processo de secagem, de preferência, por meio de um secador por pulverização a uma temperatura de entrada, de preferência, entre 220 °C e 280 °C e uma temperatura de saída, de preferência, entre 80 °C e 100 °C.

[026] Ao realizar a etapa d) com o uso de um secador do tipo secador por



aspersão com as temperaturas nas faixas indicadas, micropartículas são produzidas em que cada uma das mesmas contém 5 tipos diferentes de composto de cobre: Antlerita  $\text{Cu}_3^{+2}(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ , Brocantita  $\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , Calcantita  $\text{Cu}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Natrocalcita  $\text{NaCu}_2^{+2}(\text{SO}_4)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  e hidróxido de sulfato de cobre hidratado  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 2\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , não sendo este comparável a uma mistura de componentes ou a uma aglomeração dos mesmos, mas sim, pelo contrário, sendo uma única micropartícula microestruturada que compreende os 5 compostos.

[027] O escopo da invenção inclui um compósito polimérico concentrado para uso na indústria de plásticos ou em outros materiais (denominado lote principal) que compreende a micropartícula de cobre descrita e um polímero ou resina, que pode ser incluído em materiais a fim de conferir atividade antibacteriana e/ou biocida aos mesmos. Particularmente, mas não exclusivamente, o lote principal pode ser utilizado na formação de folhas de multicamadas com atividade antibacteriana e/ou biocida.

[028] O problema técnico que a presente invenção pretende resolver é o fornecimento de um novo tipo de micropartícula que compreende 5 tipos de cobre cuja composição regular, cristalina e microestruturada permite uma liberação controlada de íons de cobre que lhe conferem propriedades antibacterianas e/ou biocidas. A cinética da liberação diferencial dos 5 diferentes compostos de cobre incluídos na micropartícula torna possível um efeito antibacteriano e/ou biocida primário no contato e um efeito antibacteriano e/ou biocida que é sustentado ao longo do tempo devido à liberação secundária e subsequente de outros tipos de cobre presentes na mesma. Por outro lado, a micropartícula de cobre com essas características pode fazer parte de uma composição polimérica concentrada ou lote principal que pode ser incorporada durante o processo de extrusão no polímero fundido usado para formar moldes

rígidos, fibras, filamentos e folhas com a finalidade de produzir um filme, folha ou estrutura que incorpora a micropartícula e tem atividade antibacteriana e/ou biocida com as características técnicas e vantagens descritas acima.

[029] Esta micropartícula estruturada também pode ser usada diretamente ou em mistura para produzir um efeito antibacteriano e/ou biocida nos locais em que é colocada.

[030] A colocação direcionada dos 5 tipos de cobre como parte de uma mesma micropartícula oferece vantagens técnicas substanciais em termos de seu grau de dissociação e liberação. Além disso, a adição dessa micropartícula de cobre que compreendendo esta composição múltipla melhora a dispersão das micropartículas, uma vez que a Antlerita  $\text{Cu}_3^{+2}(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ , Brocantita  $\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , Calcantita  $\text{Cu}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Natrocalcita  $\text{NaCu}_2^{+2}(\text{SO}_4)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  e hidróxido de sulfato de cobre hidratado  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 2\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  estarão presentes nas mesmas proporções em todo o material, o que permite que a atividade antibacteriana e/ou biocida seja alcançada com doses vantajosamente muito pequenas e com uma distribuição homogênea dos 5 tipos, o que também contribui para a translucidez dos materiais nos quais são incorporados, tais como em embalagens, filmes de cobertura ou moldes rígidos, entre outras coisas. Além disso, todos os compostos que constituem a micropartícula estão sob a forma cristalina, mantendo uma estrutura ordenada não amorfa que permite definir uma estrutura geral específica com propriedades particulares.

[031] A invenção também fornece o uso da micropartícula de cobre e de uma composição polimérica concentrada (lote principal) como sendo úteis na preparação de materiais com atividade antibacteriana e/ou biocida por contato e como um efeito sustentado. A configuração microestrutural dos componentes compreendidos pela micropartícula permite que o material, ao entrar em

contato com o agente bacteriano e/ou patogênico, esteja simultaneamente em contato direto com os compostos de cobre, exercendo um efeito antibacteriano e/ou biocida imediato no contato. A presença de 5 compostos de cobre diferentes com diferentes solubilidades e/ou dissociações também permite que exista um efeito sustentado da atividade antibacteriana e/ou biocida da micropartícula divulgada.

[032] Quando é observado na presente invenção que o material possui “atividade biocida”, isso significa que a micropartícula é capaz de inibir o desenvolvimento e crescimento de bactérias e fungos.

[033] Quando se afirma que o material possui “atividade antibacteriana”, significa que a micropartícula inibe ou impede a proliferação de bactérias.

[034] Na presente invenção, o termo “microestruturado” significa que o material - a micropartícula neste caso - consiste em um conjunto de fases ou componentes que o formam. Na área da ciência dos materiais, diz-se que a microestrutura de um material determina suas propriedades.

[035] Na presente invenção, o termo “multicompósito” significa que a micropartícula compreende, ao mesmo tempo, um determinado grupo de compostos diferentes.

[036] O termo “lote principal” se refere a uma composição polimérica concentrada que compreende uma pré-mistura dos elementos que serão incorporados ao material a ser produzido.

[037] Os materiais que se enquadram no escopo da invenção podem incluir, mas sem limitação, polímeros, fibras, tecidos, tipos de vidros, resinas, entre outros. Os polímeros incluem, mas sem limitação, polipropileno (PP), polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET), etileno acetato de vinila (borracha EVA), entre outros.

[038] Em uma modalidade da invenção, a micropartícula pode

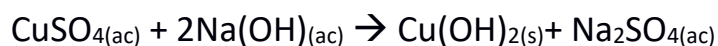
compreender ainda outros compostos metálicos e não metálicos que têm ação antibacteriana. Esses compostos incluem, mas sem limitação, compostos de zinco, compostos de chumbo, compostos de cádmio, compostos de prata, entre outros.

[039] As aplicações exemplificativas apresentadas abaixo ilustram uma modalidade da presente invenção sem limitar o seu escopo.

#### Aplicações Exemplificativas

##### Exemplo 1: Produção de micropartículas de cobre

[040] O hidróxido de cobre que compõe as micropartículas é preparado alcalinizando-se uma solução de sulfato de cobre que contém 100 g/L de sulfato de cobre penta-hidratado, que deve produzir uma solução completamente solúvel. É, então, necessário diluir o hidróxido de sódio ou outro álcali com uma base de OH a 10% em água; essa solução é adicionada lentamente e sob agitação à solução de sulfato de cobre que foi preparada até que um pH entre 4 e 6 seja alcançado, com a seguinte reação sendo produzida:



[041] A reação produz um precipitado de hidróxido de cobre na solução em estado de gel, e o sobrenadante é removido após 24 horas.

[042] O precipitado resultante, que contém hidróxido de cobre, é emulsificado em uma solução de sulfato de cobre na razão de 1:5. Essa suspensão que contém uma fase iônica solubilizada de sulfato de cobre e outra na forma de gel, tal como hidróxido de cobre, é submetida a um processo de secagem com o uso de um secador por pulverização a uma temperatura de entrada entre 220 e 280 °C e temperatura de saída de 80 °C a 100 °C.

##### Exemplo 2: Caracterização de micropartícula de cobre

[043] Para caracterizar a estrutura, tamanho e distribuição das micropartículas de cobre produzidas por meio do protocolo descrito no exemplo

1, foi realizada uma análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV).

[044] A análise por MEV foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Zeiss EVO MA 10, no modo EDS com detector de precisão Penta FET, Oxford Instruments X-act. Essa análise consistiu em escanear espécimes representativos do pó de micropartículas de cobre (sólido) e selecionar uma área representativa a fim de determinar a composição elementar da micropartícula.

[045] A partir das imagens de MEV em diferentes ampliações, observou-se que a partícula tem formato esférico regular e distribuição de tamanho heterogênea (Figuras 1a a 1d). Por meio do detector de EDS acoplado ao microscópio, foi determinada a composição elementar da micropartícula, sendo estabelecido que a mesma é constituída pelos elementos cobre, enxofre e oxigênio (Figuras 2a a 2d).

[046] Com relação ao tamanho das partículas, foram avaliadas quatro áreas representativas independentes das imagens obtidas de dois espécimes independentes das partículas. Foi determinado que as partículas têm um tamanho micrométrico entre 7 a 22 micrômetros (consultar tabela 1).

Tabela 1 - Tamanho representativo de partículas de cobre

	Amostra MB-1 ( $\mu\text{m}$ )	Amostra MB-2 ( $\mu\text{m}$ )
Medição 1	10,52	7,480
Medição 2	19,44	10,88
Medição 3	7,61	21,94
Medição 4	7,363	13,61
Média	11,23	13,48

[047] Para determinar a composição química específica da micropartícula e para determinar os estados de oxidação dos tipos de cobre contidos, foi realizada uma análise de difração de raios X. Com base nesta análise, um padrão de difração de raios X foi determinado pela presença de vários compostos (Figura 3).

[048] Para definir os compostos presentes na micropartícula, o banco de dados de pó cristalino PDF-2 foi consultado e comparado com o padrão obtido. Determinou-se que a micropartícula da invenção é composta por 5 tipos de compostos de cobre: Antlerita, Brocantita, Calcantita, Natrocalcita e Hidróxido de sulfato de cobre hidratado (tabela 2).

Tabela 2 - Composição química de micropartícula de cobre

Nome do composto	Estrutura química
Antlerita	$\text{Cu}_3^{+2}(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$
Brocantita	$\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$
Calcantita	$\text{Cu}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Natrocalcita	$\text{NaCu}_2^{+2}(\text{SO}_4)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hidróxido de sulfato de cobre hidratado	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 2\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Exemplo 3: Preparação do lote principal. adição das micropartículas de cobre a folhas de polímero de multicamadas.

[049] A micropartícula descrita no exemplo 2 pode ser incluída em diferentes materiais poliméricos e resinas para formar fibras e folhas de multicamadas. Nesse exemplo, o protocolo seguido na preparação da composição polimérica concentrada (lote principal) e as condições para a sua inclusão em resinas e polímeros são descritos.

A) Preparação da composição polimérica concentrada (lote principal)

[050] Para preparar o lote principal, uma pré-mistura do material polimérico e da micropartícula é preparada. Para isso, a resina ou material polimérico é submetido à pulverização em um moinho e posteriormente misturado a frio com a micropartícula.

[051] A pré-mistura é fundida a temperaturas entre 120 e 250 °C, dependendo do tipo de resina ou polímero: polipropileno (PP), polietileno (PE), PET, borracha EVA, e passada por uma extrusora de pélete, que resulta em um pélete denominado lote principal.

b) Inclusão do lote principal no processo da extrusão de polímero fundido

para formar um material de multicamadas.

[052] O lote principal pode ser adicionado ao processo da extrusão de polímero fundido usado para formar polímeros rígidos ou flexíveis, como fibras, filamentos e folhas. As folhas que são produzidas por meio deste procedimento podem corresponder a estruturas de multicamadas em que cada folha tem uma espessura entre 5 e 120  $\mu\text{m}$ , mais especificamente entre 5 e 30  $\mu\text{m}$ ; isto é, é possível formar um material final que pode conter 2, 3 e até 5 dessas camadas de resinas poliméricas, tais como PE, PA, PP e/ou PET.

Exemplo 4: Efeito antibacteriano e/ou biocida do material polimérico de multicamadas com micropartículas de cobre microestruturadas.

[053] Para avaliar o efeito antibacteriano e/ou biocida do material de multicamadas com micropartículas de cobre microestruturadas, foi realizado um ensaio que consistiu na adição de uma cultura bacteriana que havia crescido previamente na superfície do material de multicamadas constituído por diferentes polímeros. O efeito antibacteriano e/ou biocida sobre *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* foi avaliado.

[054] O material de multicamadas foi incubado por 24 horas na temperatura necessária para o crescimento das bactérias. Decorrido o período de incubação, foi realizada a contagem das unidades formadoras de colônias no material, e esta foi comparada a um material que não continha micropartículas de cobre. Dois tipos de folhas foram testados dependendo do tipo de polímero adicionado ao lote principal: 1) folhas produzidas a partir de polipropileno e micropartículas de cobre (2% de p/p adicionado a um lote principal); e 2) folhas produzidas a partir de etileno acetato de vinila (borracha de EVA) com micropartículas de cobre microestruturadas adicionadas a um lote principal.

[055] Os resultados indicam que, quando a contagem de unidade formadora de colônia (CFU) para a folha composta por polipropileno e

micropartículas de cobre microestruturadas (2% de p/p adicionados a um lote principal) é comparada com a folha de controle que não inclui os componentes do lote principal, a folha com micropartículas de cobre mostra uma redução de 99% na quantidade de UFC, com a contagem bacteriana tendo sido reduzida em 3 ordens de magnitude (tabela 3). No caso das folhas compostas por etileno acetato de vinila (borracha de EVA) e micropartículas de cobre, foi observado um fenômeno equivalente, refletindo uma diminuição na contagem de UFC das bactérias testadas na folha que compõe o lote principal em relação ao material de controle (Tabela 4).

Tabela 3. Contagem de unidades formadoras de colônias em folhas de polipropileno e micropartículas de cobre (2% de p/p).

Tensão indicadora	<i>Escherichia coli</i> (CFU)		<i>Staphylococcus aureus</i> (CFU)	
	0 h	24 h	0 h	24 h
Material de controle	$1,6 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$	$3,6 \times 10^5$	$3,6 \times 10^5$
Folhas lote principal de cobre com 2% de polipropileno	----	$2,7 \times 10^2$	----	$4,3 \times 10^2$
% de redução	----	> 99%	----	> 99%

Tabela 4 - Contagem de unidades formadoras de colônias em folhas compostas por etileno acetato de vinila (borracha de eva) e micropartículas de cobre.

Tensão indicadora	<i>Escherichia coli</i> (CFU)		<i>Staphylococcus aureus</i> (CFU)	
	0 h	24 h	0 h	24 h
Material de controle	$8,9 \times 10^5$	$3,3 \times 10^6$	$5,0 \times 10^5$	$6,9 \times 10^7$
Borracha de EVA	----	$2,5 \times 10^2$	----	$5,6 \times 10^4$
% de redução	----	> 99%	----	> 99%



## REIVINDICAÇÕES

1. Micropartícula de cobre com atividade antibacteriana e/ou biocida, **caracterizada** pelo fato de que cada micropartícula tem uma composição regular, cristalina e microestruturada que compreende 5 compostos de cobre diferentes: Antlerita  $\text{Cu}_3^{+2}(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ , Brocantita  $\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , Calcantita  $\text{Cu}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Natrocalcita  $\text{NaCu}_2^{+2}(\text{SO}_4)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  e hidróxido de sulfato de cobre hidratado  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 2\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , em que a micropartícula tem um tamanho entre 5 e 50  $\mu\text{m}$ .

2. Micropartícula de cobre com atividade antibacteriana e/ou biocida de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a micropartícula tem um tamanho entre 5 e 50  $\mu\text{m}$ , particularmente, entre 10 e 40  $\mu\text{m}$ .

3. Micropartícula de cobre com atividade antibacteriana e/ou biocida de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a micropartícula tem um tamanho entre 10 e 15  $\mu\text{m}$ .

4. Micropartícula de cobre com atividade antibacteriana e/ou biocida de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizada** pelo fato de que a mesma pode compreender ainda outros compostos antibacterianos metálicos e não metálicos, tais como compostos de zinco, compostos de chumbo, compostos de cádmio, compostos de prata, entre outros.

5. Processo para a preparação de micropartículas de cobre com atividade antibacteriana e/ou biocida definidas na reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

a) preparar uma solução de sulfato de cobre solubilizado em água destilada na razão de 1:10 de p/p;

b) adicionar à solução obtida na etapa a) uma solução de hidróxido de sódio a 10% p/v e água destilada até se obter uma solução com um pH entre 4 e 6;

c) após 24 horas, separar o sobrenadante e o precipitado que é um gel de

hidróxido de cobre;

d) o precipitado em estado de gel obtido na etapa c) é emulsificado em uma solução de sulfato de cobre em água destilada preparada em uma razão de 1:5 de p/v;

e) submeter a emulsão obtida na etapa d) a um processo de secagem, de preferência, por meio de um secador por pulverização a uma temperatura de entrada, de preferência, entre 220 °C e 280 °C e uma temperatura de saída, de preferência, entre 80 °C e 100 °C.

6. Composição polimérica concentrada (lote principal) com atividade antibacteriana e/ou biocida que é incorporada durante o processo de extrusão em polímeros fundidos para formar produtos rígidos ou flexíveis, tais como fibras, filamentos e folhas, **caracterizada** pelo fato de que compreende micropartículas de cobre definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, e pelo menos um polímero ou resina.

7. Composição polimérica concentrada (lote principal) de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada** pelo fato de que o polímero ou resina corresponde, mas sem limitação, a polipropileno (PP), polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET), etileno acetato de vinila (borracha de EVA), poliestireno (PS), borracha de estireno-butadieno (SBR), cloreto de polivinila (PVC), politetrafluoroetileno (PTFE), metacrilato (PMMA), poliéster, poliamidas alifáticas, politereftalamidas, aramidas (poliamidas aromáticas), poliuretanos rígidos e flexíveis, silicone, entre outros.

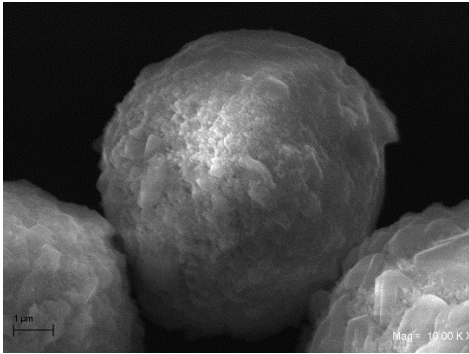
8. Uso de uma micropartícula de cobre com atividade antibacteriana e/ou biocida definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que é útil na preparação de materiais com atividade antibacteriana e/ou biocida em contato e com efeito sustentado.

9. Uso de uma composição polimérica concentrada (lote principal) com

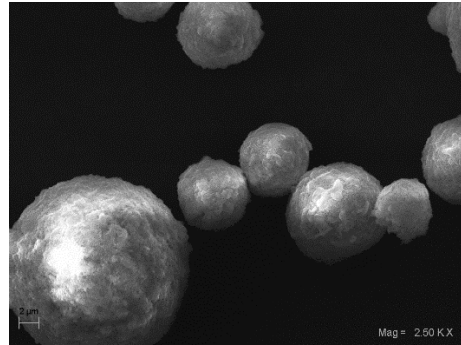
atividade antibacteriana e/ou biocida definida na reivindicação 6 ou 7, **caracterizado** pelo fato de que é útil na preparação de materiais com atividade antibacteriana em contato e com efeito sustentado.

10. Uso de uma composição polimérica concentrada (lote principal) com atividade antibacteriana e/ou biocida definida na reivindicação 6 ou 7, **caracterizado** pelo fato de que é útil na preparação de folhas de multicamadas que têm atividade antibacteriana em contato e com efeito sustentado.

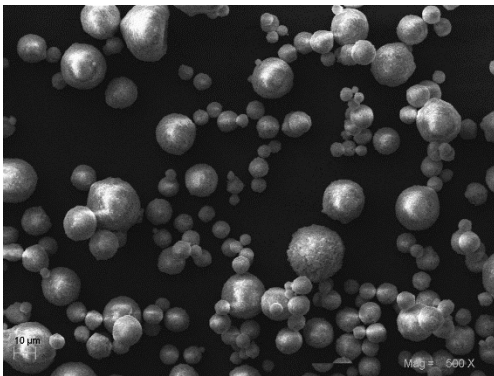
a)



b)



c)



d)

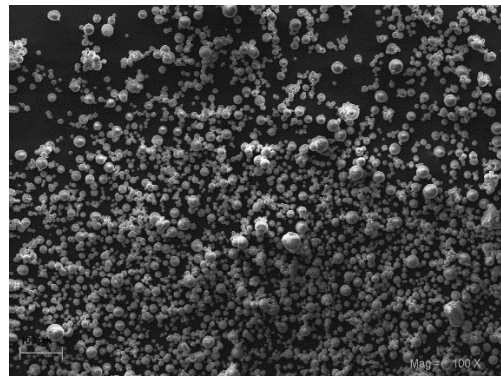
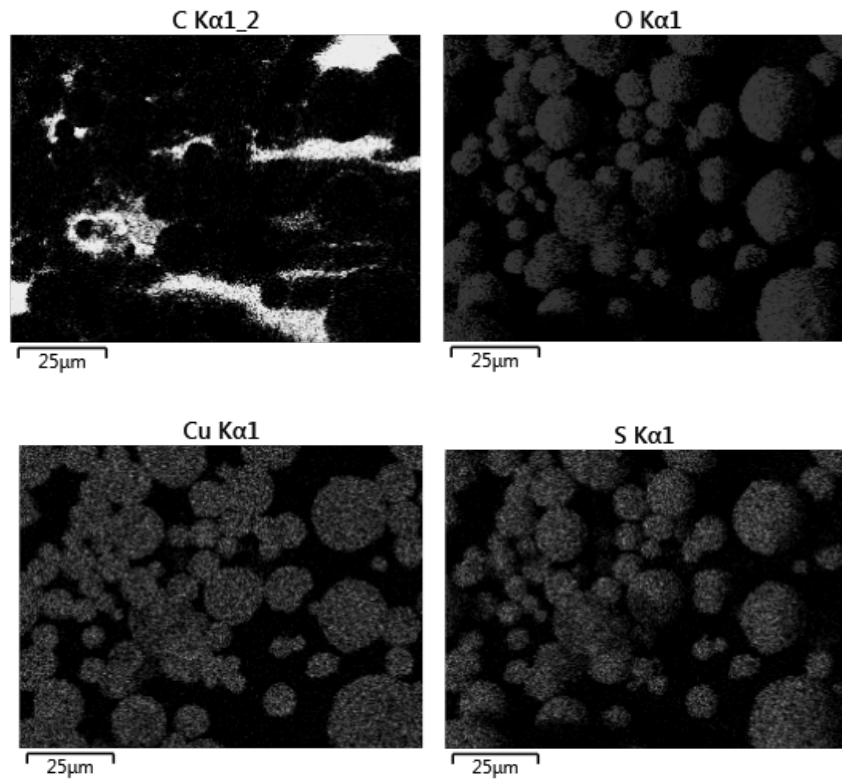


Figura 1

a)



b)

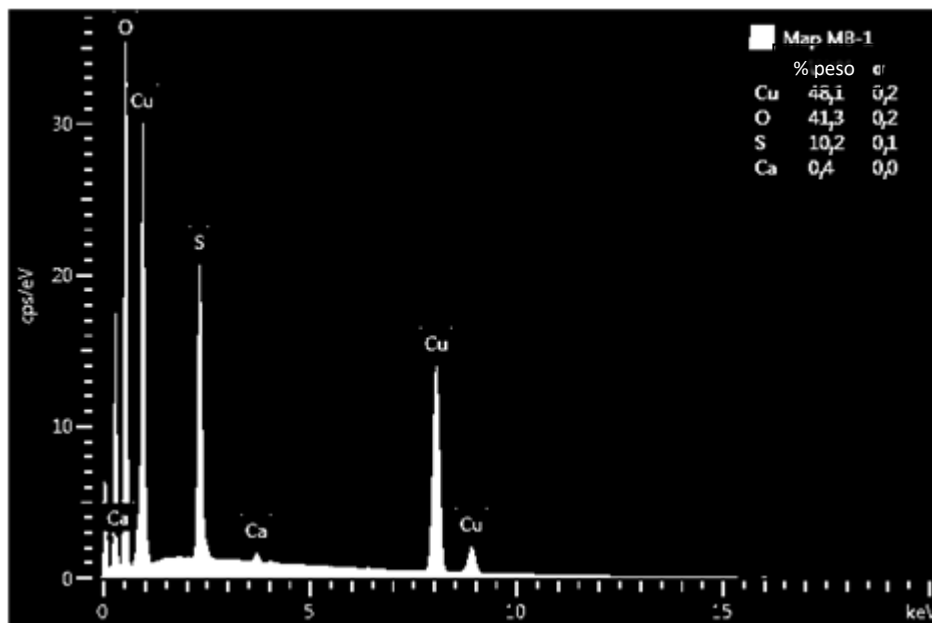


Figura 2

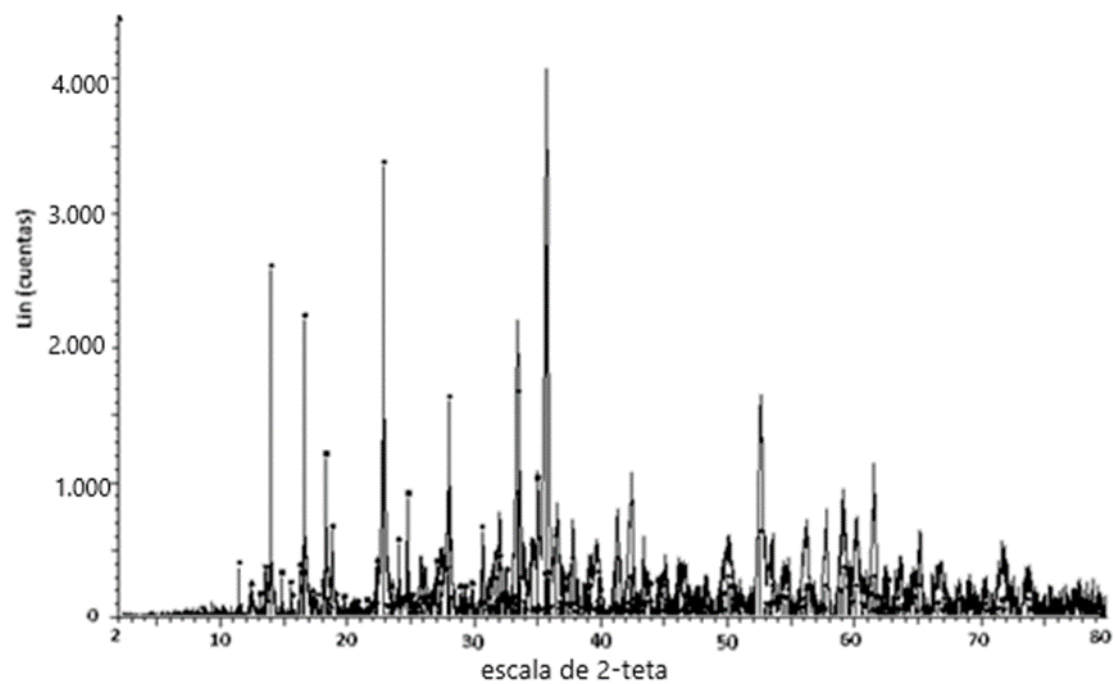


Figura 3

RESUMO

**MICROPARTÍCULA DE COBRE COM ATIVIDADE ANTIBACTERIANA E/OU  
BIOCIDA, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA  
CONCENTRADA (LOTE PRINCIPAL) COM ATIVIDADE ANTIBACTERIANA E/OU  
BIOCIDA E USOS DAS REFERIDAS MICROPARTÍCULAS DE COBRE E  
COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA CONCENTRADA**

Uma micropartícula de cobre com atividade antibacteriana e/ou biocida, em que cada micropartícula tem uma composição regular, cristalina e microestruturada que compreende 5 compostos de cobre diferentes: Antlerita  $\text{Cu}_3^{+2}(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ , Brocantita  $\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , Calcantita  $\text{Cu}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Natrocalcita  $\text{NaCu}_2^{+2}(\text{SO}_4)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  e hidróxido de sulfato de cobre hidratado  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 2\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , em que a micropartícula tem um tamanho entre 5 e 50  $\mu\text{m}$ . Um processo para a preparação de micropartículas de cobre com atividade antibacteriana e/ou biocida. Uma composição polimérica concentrada (lote principal) com atividade antibacteriana e/ou biocida que é incorporada durante o processo de extrusão em polímeros fundidos para formar produtos rígidos ou flexíveis, tais como fibras, filamentos e folhas. Um uso de uma micropartícula de cobre com atividade antibacteriana e/ou biocida. Um uso de uma composição polimérica concentrada (lote principal) com atividade antibacteriana e/ou biocida.