



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

(11) PI 0515704-8 B1



(22) Data do Depósito: 21/01/2005

(45) Data de Concessão: 22/01/2019

(54) Título: ARGILA INTERCALADA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA ARGILA INTERCALADA POR UM EXTRATO DE ALGA, USO DE ARGILA INTERCALADA, ALIMENTOS E NANOCOMPÓSITOS

(51) Int.Cl.: C08K 9/08; A23K 10/30; A23K 20/28; A23L 29/00; A23L 29/294; (...).

(52) CPC: C08K 9/08; A23K 10/30; A23K 20/28; A23L 29/015; A23L 29/294; (...).

(30) Prioridade Unionista: 09/09/2004 FR 0409583.

(73) Titular(es): OLMIX.

(72) Inventor(es): HERVÉ DEMAIS; JOCELYNE BRENDLE; HERVÉ LE DEIT; ANCA LUCIA LAZA; LUC LURTON; DOMINIQUE BRAULT.

(86) Pedido PCT: PCT FR2005000145 de 21/01/2005

(87) Publicação PCT: WO 2006/030075 de 23/03/2006

(85) Data do Início da Fase Nacional: 09/03/2007

(57) Resumo: "ARGILA INTERCALADA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA ARGILA INTERCALADA POR UM EXTRATO DE ALGA, USO DA ARGILA INTERCALADA, ALIMENTOS E NANOCOMPÓSITOS". A presente invenção trata de uma argila intercalada, que comporta uma argila e um extrato de alga a título de composto intercalante, em particular um extrato de ulva. A presente invenção trata ainda de um processo para a sua preparação bem como dos alimentos e dos nanocompósitos que a contêm.

**“ARGILA INTERCALADA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA
ARGILA INTERCALADA POR UM EXTRATO DE ALGA, USO DA ARGILA
INTERCALADA, ALIMENTOS E NANOCOMPÓSITOS”**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a composições à base de argila e a extratos de algas.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] As argilas são rochas compostas principalmente de silicatos em folhas (filossilicatos) mais ou menos hidratados. Os filossilicatos são os compostos do ânion ortossilicato em que os tetraedros compartilham entre si três de seus oxigênios e o quarto está sempre voltado para mesmo lado que a folha assim formada. A estrutura pode ser representada na forma de uma junção bidimensional de dois tipos de forma geométrica: o octaedro e o tetraedro. Três tipos de filossilicatos são assim definidos:

- os filossilicatos 1:1 cuja folha é constituída pela justaposição de uma camada tetraédrica a uma camada octaédrica. A espessura desse tipo de folha é de 0,70 nm. O caulim é o composto mais representativo desse grupo.

- os filossilicatos 2:1 cuja folha é constituída de uma camada octaédrica compreendida entre duas camadas tetraédricas. A espessura desse tipo de folha é de 0,96 nm.

- os filossilicatos 2:1:1 cuja folha é constituída de uma camada de brucita $Mg(OH)_2$ ou de gibbsita $Al(OH)_3$ no espaço intermediário. A espessura desse tipo de folha é de 1,4 nm.

[003] Os filossilicatos 2:1 apresentam as propriedades mais interessantes devido à sua estrutura. As cavidades da camada tetraédrica de uma folha contêm essencialmente íons silício e as cavidades da camada octaédrica, íons alumínio ou magnésio. Entretanto, diversas substituições podem ocorrer nas diferentes camadas. Os íons silício são substituídos por

cátions trivalentes. Os íons alumínio ou magnésio são substituídos por íons tri- ou divalentes. Tais substituições introduzem um excesso de carga negativa na folha. Ela é compensada pela presença de cátions no espaço interfoliar. Tais cátions podem ser trocados por outros cátions de origem inorgânica ou orgânica. A espessura do espaço interfoliar pode assim ser modulada em função da aplicação desejada. Surgiram assim diversos processos de modificação da estrutura dos filossilicatos:

- o processo de reticulação: tratamento em duas etapas que tem por objetivo substituir os cátions interfoliares por policátions (à base de alumínio $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (Diddams P.A., Thomas, J.M., Jones W., Ballantine J.A. et Purnell, J. (1984)., *Chem. Soc. Chem. Commun*, 106, 1340), de zircônio $((Zr_4(OH)_{12}(H_2O)_{12})^{4+}$, (Yamanaka S. et Brindley G.W. (1979) *Clays and Clays Minerals*, 27, 119), e, em seguida, calcinar o composto obtido a uma temperatura suficiente para transformar os policátions em partículas de pseudo-óxidos. Os filossilicatos reticulados (também chamados filossilicatos com pilares) obtidos por tal procedimento, são sólidos porosos bidimensionais que possuem um raio de poro que varia dentro de um campo extenso (1,5 a 10,0 nm) e uma atividade catalítica significativa ligada ao mesmo tempo aos sítios ácidos das folhas e dos pilares.

- A transformação de filossilicatos hidrófilos em filossilicatos organófilos (A. Weiss (1963) *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 2, 134). O tratamento consiste em introduzir cátions orgânicos (como por exemplo íons alquilamônios, de fórmula $CH_3-(CH_2)_n-NH_3^+$ na qual n está compreendido entre 1 e 20) no espaço interfoliar por troca de íons. Nesse caso, o espaço interfoliar depende ao mesmo tempo da natureza do filossilicato, da localização da carga e do número de átomos de carbono presente na cadeia carbonada. Tais filossilicatos organófilos se tornam compatíveis com matrizes poliméricas e são empregados como cargas nos referidos polímeros. Existem atualmente três categorias de compósitos de

filossilicatos-polímero (Alexandre, M. et Dubois, P. (2000), *Mater. Sci. En.*, 28, 1).

- Os compósitos chamados microcompósitos, nos quais o polímero não penetra no espaço interfoliar do filossilicato. Este último desempenha então o papel de reforço.

- Os nanocompósitos intercalados nos quais o polímero está inserido entre as folhas.

- Os nanocompósitos esfoliados, nos quais as folhas de dimensão nanométrica estão totalmente dispersadas na matriz do polímero, formando assim uma estrutura monolítica na escala microscópica.

[004] Os nanocompósitos esfoliados apresentam um interesse particular pelo fato das interações filossilicatos-polímero serem máximas, e a totalidade da superfície das folhas fica disponível nesse caso. As propriedades mecânicas, de resistência ao fogo, a estabilidade térmica e as propriedades de barreira (permeabilidade aos gases, aos hidrocarbonetos, ...) podem ser assim aprimoradas.

[005] As principais vias de obtenção de nanocompósitos são as seguintes:

- Por polimerização *in situ* (Okada, A., Kawasumi, M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T. and Kamigaito (1990) *Mater. Res. Soc. Pro.*, 171, 45.): processo em duas etapas que consiste primeiramente em fazer inchar um filossilicato organófilo em uma solução de monômeros e a adicionar, a seguir, um agente de tratamento a fim de iniciar a polimerização. Durante a inchação, as moléculas de monômeros polares vão difundir entre as folhas e os íons alquilamônio presentes no espaço interfoliar vão então se posicionar perpendicular as folhas para otimizar as interações com o monômero. A adição do agente de tratamento induz a polimerização provocando a esfoliação do filossilicato.

- Por formação *in situ* de silicatos em folhas (Carrado K. e Xu L. Q. (1998) *Chem. Mater.*, 10, 1440-1445): tal método recente consiste em

realizar uma cristalização hidrotermal *in situ* de silicatos em folhas como a hectorita em um gel polimérico aquoso.

- Em solução: nesse caso, o composto lamelar organófilo é esfoliado através da utilização de um solvente orgânico adequado no qual o polímero é solúvel. O ganho de entropia obtido pela dessorção das moléculas de solventes vai então permitir a difusão das cadeias de polímero entre as folhas de argila. O solvente é evaporado a seguir.

- Por fusão (Vaia R.A., Ishii H. and Giannelis E.P. (1993) *Chem. Mater*, 5, 1694): o filossilicato organófilo está, nesse caso, misturado com o polímero. O conjunto é fundido e depois recozido a uma temperatura superior à temperatura de transição vítrea, processo esse que conduz à formação do nanocompósito.

[006] Paralelamente a tais processos, surgiu também um método por via fotoquímica (Koch T., Menning M. et Schmidt H. (1999) *Adv. Sci. Technol.*, 17, 681., Zahouily K., Benfahri S., Bendaikha T., Baron J. et Decker C. (2001) *Proc. RadTech Europe*, 583.). Tal processo consiste em irradiar sob UV uma formulação composta de um monômero (por exemplo acrílico), de um fotoiniciador de polimerização, de um diluente reativo e de um filossilicato organófilo. Um nanocompósito transparente e não-colorido, que apresenta ainda propriedades físico-químicas reforçadas em relação às da resina, isoladamente, pôde assim ser preparado utilizando-se uma resina poliuretano-acrilato. Tal processo, realizado à temperatura ambiente e na ausência de solventes apresenta a vantagem de ser ao mesmo tempo fácil de realizar e de respeitar o meio ambiente.

[007] A formação de heteroestruturas porosas: Uma nova via de obtenção de compostos que comportam entidades silícicas no espaço interfoliar de esmectitas (Galarneau, A., Barodawalla, A. e Pinnavaia, T.. (1995), *Nature*, 174, 529) se baseia na colocação da sílica em torno das

micelas de um tensoativo no próprio espaço interfoliar. O mecanismo de formação proposto pelos autores é análogo ao que conduz a sólidos mesoporosos de tipo MCM-41. A vantagem dos compostos assim formados é possuir um tamanho de poros e uma superfície específica superior às reivindicadas para os compostos com pilares. O modo operatório requer três etapas:

- a primeira consiste em introduzir um íon alquilamônio (por exemplo o íon hexadeciltrimetilamônio, conhecido como C₁₆TMA)) no espaço interfoliar por troca de íons.
- a segunda visa incorporar a uma amina primária (tal como a dodecilamina) um precursor de sílica (tetraetilortossilicato, TEOS)
- a última consiste em liberar a porosidade por calcinação ou por extração do tensoativo em um solvente acidificado.

[008] No primeiro caso, a oxidação da matéria orgânica induz à formação dos prótons necessários à neutralidade elétrica da estrutura. Tais materiais possuem, portanto, uma acidez intrínseca, caráter que permite considerar diversas aplicações catalíticas (EP 1044721), J. A. Martens, E. Martens, E. Benazzi, J. Brendlé, S. Lacombe e R. Le Dred, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, 130, 293).

[009] No segundo caso, os grupos Si-OH são preservados. Sendo assim possível funcionalizar tais compostos por enxerto (Mercier L. et Pinnavaia T. J. (1998) *Microporous and Mesoporous Materials* 20, 101.)

[010] Além de suas propriedades de trocas catiônicas, os filossilicatos são também conhecidos por suas capacidades de adsorção. De fato, eles formam facilmente complexos lamelares pela inserção de moléculas de água ou orgânicas no espaço interfoliar. Tal fenômeno denominado inchação depende da carga da folha, da localização dessa carga (camada tetraédrica ou octaédrica) e da

natureza dos cátions de compensação. Os cátions divalentes como o Mg^{2+} e o Ca^{2+} facilitam a adsorção de água no espaço interfoliar formando macrocátions.

[011] A adsorção de moléculas orgânicas pode conferir um caráter hidrófobo ao filossilicato.

[012] Finalmente, certos filossilicatos apresentam propriedades ácidas, e a acidez está ligada, por exemplo, à substituição dos íons silício da camada tetraédrica por íons de alumínio. A primeira acidez, denominada de Brönsted, provém da presença de prótons no espaço interfoliar, ou seja, da dissociação das moléculas de água de hidratação envolvendo os cátions de compensação. A segunda acidez, denominada de Lewis, é menos disseminada: ela é devida à existência de defeitos ou de linhas de rupturas na estrutura foliar.

[013] A acidez dos filossilicatos dá origem à suas propriedades catalíticas. Eles podem sofrer um tratamento prévio para aprimorar sua atividade catalítica, seja por um tratamento ácido, como no caso da montmorilonita comercial K10, seja por troca de cátions.

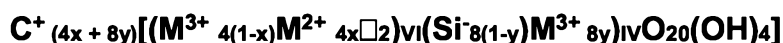
[014] A montmorilonita é atualmente o filossilicato 2:1 mais estudado e mais utilizado. Ela contém essencialmente os elementos silício, alumínio e magnésio e faz parte do grupo das esmectitas e do subgrupo octaédrico.

[015] Sua fórmula estrutural teórica é:



(C^{+} : cátions de compensação do espaço interfoliar, M^{3+} : cátion trivalente tal como Al^{3+} e Fe^{3+} , M^{2+} : cátion divalente tal como Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , x: taxa de substituição octaédrica).

[016] Na realidade, uma montmorilonita natural contém muitas substituições tetraédricas além das substituições octaédricas:



(y = taxa de substituição tetraédrica).

[017] Sua síntese na fase pura foi descrita recentemente (M. Reinholdt, J., Miehé-Brendlé, L. Delmotte, A.-M Flank, R. Cortès, M.-H. Tuilier et R. Le Dred, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 11, 2831)

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[018] A presente invenção tem por objeto propor uma argila intercalada que comporta um extrato de alga como composto intercalante. A presente invenção tem também por objeto um processo de preparação de argilas intercaladas, destinadas em particular à preparação de nanocompósitos argila-polímero e de alimentos para animais.

[019] De acordo com a presente invenção, o termo “alga” engloba todas as espécies vegetais marinhas que comportam polissacarídeos solúveis da água, e em particular as algas da espécie *ulva* (ulves). Tais algas são conhecidas por proliferar nas costas, em particular nas atlânticas e mediterrâneas, assim ficam conhecidas como “maré verde”. Elas constituem uma matéria-prima disponível e de fácil acesso que se procura valorizar.

[020] Por outro lado, certos constituintes, em particular os polissacarídeos solúveis em água, extraídos de tais algas apresentam um interesse a título de nutrimento, e a título de matéria polimérica na área cosmética e farmacêutica.

[021] De acordo com a presente invenção, os extratos de algas utilizados são de preferência extratos de alga de ulva. Os extratos de alga compreendem de preferência as ulvanas, de preferência mais de 80 % em peso. A estrutura química de tais polissacarídeos ulvanas não foi ainda completamente elucidada. Todavia, sabe-se que se trata de compostos de unidades de ramnose, xilose, glicose, ácido glucurônico e sulfato.

[022] Entende-se pelo termo “argila” um filossilicato de origem natural ou sintética de estrutura apropriada para a intercalação de

compostos. Tais argilas são de preferência argilas que apresentam uma estrutura em folhas tais como as montmorilonitas, a bedeilita, a saponita, as ilitas, a glauconita, os cloritos, a vermiculita, as argilas fibrosas. De preferência, utiliza-se uma argila que possui propriedades de inchação (esmectita) e, em particular, a montmorilonita. Evidentemente, pode-se considerar o fato de utilizar várias argilas na mistura.

[023] A intercalação entre argila e extratos de alga é feita de preferência misturando, na fase aquosa, uma argila e o extrato de alga em uma razão de peso (extrato seco) argila / extrato de alga de 0,1 a 80, de preferência de 1 a 30, e de maior preferência de 2 a 15.

[024] De acordo com outro aspecto, a presente invenção tem por objeto um processo de preparação de uma argila intercalada por um extrato de alga que comporta as etapas que consistem em:

- i) preparar um extrato aquoso de alga;
- ii) colocar em contato o referido extrato com uma argila em um solvente apropriado durante um tempo suficiente; e
- iii) isolar a argila intercalada obtida.

[025] O tempo de agitação da mistura argila / extratos de algas está compreendida entre 30 segundos e 72 horas, de preferência entre 1 minuto e 36 horas e de maior preferência entre 2 minutos e 24 horas. Terminada a mistura, a fase sólida da suspensão é separada, por exemplo, por centrifugação. O sólido recolhido é então lavado e seco.

[026] As argilas intercaladas dessa maneira com extratos de algas, apresentam um afastamento entre folhas que pode ir até 30 Å. Tal afastamento significativo as torna muito interessantes para um grande número de aplicações.

[027] Em particular, elas podem agir como adsorvente de compostos volumosos difíceis de captar por outros materiais. Tal tipo de

compostos inclui em particular certas toxinas, como as micotoxinas. Assim, as argilas intercaladas descritas acima podem ser utilizadas como suplementação na alimentação animal ou humana.

[028] Assim, de acordo com outro aspecto, a presente invenção visa o uso da argila intercalada, em particular na alimentação animal e humana, na cosmética, na farmácia, na plasturgia, nos revestimentos de superfície, nas embalagens alimentícias ou não.

[029] Tais propriedades encontram aplicações, em particular, no campo da alimentação animal para aprimorar o rendimento alimentar com uma incorporação da argila intercalada da ordem de 0,01 a 1 % em peso no alimento.

[030] De acordo com outro aspecto, a presente invenção visa também alimentos para animais que comportam de preferência de 0,01 a 2 % em peso, e de maior preferência entre 0,05 e 1 % em peso de argila intercalada tal como descrita acima.

[031] O afastamento dos folhos permite também tornar acessível o espaço interfoliar para outras utilizações tais como o enxerto de radicais ativadores de reações químicas ou bioquímicas.

[032] De fato, os produtos provenientes da presente invenção possuem um espaço interfoliar acessível, ao contrário do que pode ser observado no caso da intercalação com outros polímeros (intercalação de quitosana, extrato de casca de crustáceos, em uma argila. M. Darder et al., *Chem., Mater.*, 2003, 15, 3774-3780). Pode-se portanto considerar facilmente a introdução de outros compostos na estrutura o que abre o caminho em particular para a síntese de nanocompósitos que respeitem o meio ambiente e que são utilizáveis em um grande número de campos tais como na alimentação humana e animal, na cosmética, na farmácia, na

plasturgia, nas embalagens alimentícias ou não, nos revestimentos de superfície, etc.

[033] A presente invenção visa portanto, de acordo com um último aspecto, nanocompósitos que compreendem a argila intercalada descrita e um polímero natural ou sintético.

[034] A presente invenção será descrita em maiores detalhes por meio dos exemplos a seguir:

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

[035] Preparação de uma montmorilonita-Na de taxa de substituição tetraédrica igual a 0,4 (M. Reinholdt, J., Miehé-Brendlé, L. Delmotte, A.-M Flank, R. Cortès, M.-H. Tuilier et R. Le Dred, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 11, 2831)

[036] Uma montmorilonita de fórmula química:

$\text{Na}_{0,4} [\text{Al}_{(1,6} \text{Mg}_{0,4}] \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}_{1,8} \text{F}_{0,2})$ foi preparada da seguinte maneira:

8,1g de uma solução de ácido fluorídrico (HF, Fluka) a 5 % na água são adicionados sob agitação magnética a 685,86 g de água destilada e colocadas em um Becher em PTFE. 8,64 g de acetato de magnésio ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Aldrich), 1,74 de acetato de sódio ($\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$, Fluka), 10,53 g de pseudo-bohmita (Al_2O_3 , Condéa) e 24,3 g de sílica (SiO_2 Aerosil 130, Degussa) são sucessivamente adicionados ao meio reacional sob agitação. O conjunto é mantido sob agitação à temperatura ambiente durante 2 horas, antes de ser transvazado para uma autoclave com invólucro em PTFE e colocado em uma estufa a 220°C durante 72 horas. A autoclave é resfriada a seguir à temperatura ambiente e o produto da reação é filtrado com Büchner. Depois de três lavagens sucessivas com água destilada, o produto é seco durante 24 horas a 60°C.

EXEMPLO 2

PREPARAÇÃO DE ULVANA

[037] Processo de extração das ulvanas (Lahaye M., Birnalendu R., Baumberger S., Quernener B. and Axelos M. (1996) *Hydrobiologia*, 326/327, 473).

[038] A ulva seca e triturada (34,4 g) em suspensão na água (500 mL) é levada ao refluxo durante 1 hora. A suspensão é centrifugada (10,24xg, 20 minutos) e o insolúvel é recuperado e extraído novamente nas mesmas condições que anteriormente. A suspensão é centrifugada. Os dois sobrenadantes das duas extrações são reunidos, filtrados e a ulvana em solução é precipitada com álcool a 95°C. O produto é seco em seguida.

EXEMPLO 3

INCORPORAÇÃO DAS ULVANAS NO ESPAÇO INTERFOLIAR DA MONTMORILONITA-NA DE

SÍNTESE

[039] 1 g de montmorilonita-Na preparada de acordo com o exemplo 1 é posta em suspensão em 100 mL de água destilada (Solução A). O conjunto é colocado sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 24 horas. Paralelamente, 5 g de ulvanas preparadas de acordo com o exemplo 2 são dispersadas em 50 mL de água destilada sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 24 horas (solução B). A solução A é misturada em seguida com a solução B e o conjunto é posto sob agitação magnética durante 24 horas à temperatura ambiente. A suspensão é então centrifugada durante 10 minutos (a uma velocidade de 20.000 rotações por minuto). O sólido recolhido é colocado novamente em suspensão em 20 mL de água destilada e separado em seguida através da centrifugação. Tal lavagem é repetida duas vezes. O sólido é secado a seguir ao ar durante 24 horas. O produto formado contém 29 % de matéria orgânica. O espaçamento interfoliar é de 3,8 nm.

REIVINDICAÇÕES

1. ARGILA INTERCALADA, caracterizada por compreender uma argila e um extrato de alga compreendendo polissacarídeos que são solúveis em água, como um composto intercalante, em que a argila é uma argila em folhas possuindo propriedades de inchaço.

2. ARGILA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo extrato de alga ser um extrato de alga de ulva.

3. ARGILA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizada pelo extrato de alga compreender ulvanas.

4. ARGILA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo extrato de alga comportar mais de 80% em peso de ulvanas.

5. ARGILA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pela argila ser uma montmorilonita.

6. ARGILA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada por compreender a argila e o extrato de alga em uma razão em peso argila/extrato de alga de 0,1 a 80, de preferência de 1 a 30 e de maior preferência de 2 a 15.

7. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA ARGILA INTERCALADA POR UM EXTRATO DE ALGA, compreendendo polissacarídeos que são solúveis em água, em que a argila é uma argila em folhas possuindo propriedades de inchaço, caracterizado por compreender as etapas que consistem em:

i) preparar um extrato aquoso de alga;

ii) colocar o referido extrato em contato com uma argila em um solvente durante entre 30 segundos e 72 horas; e

iii) isolar a argila intercalada obtida.

8. USO DA ARGILA INTERCALADA, conforme definida em

qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por ser na alimentação animal e humana, na cosmética, na farmácia, na plasturgia, nos revestimentos de superfície, nas embalagens alimentícias ou não.

9. ALIMENTOS, para animais, caracterizados por comportarem de 0,01 a 2 % em peso, de preferência entre 0,05 e 1 % em peso de argila intercalada conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

10. NANOCOMPÓSITOS, caracterizados por compreenderem uma argila intercalada conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 6 e um polímero natural ou sintético.