

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

(21) **PI0904295-4 A2**

(22) Data de Depósito: 30/10/2009
(43) Data da Publicação: 28/06/2011
(RPI 2112)



* B R P I 0 9 0 4 2 9 5 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C08B 15/10 2006.01
C08B 3/00 2006.01
A61F 13/15 2006.01

(54) Título: **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS RETICULADOS SUPERABSORVENTES**

(73) Titular(es): Petroleo Brasileiro S.A. - Petrobras, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

(72) Inventor(es): Cristiane Xavier da Silva Campos, Cristina Tristão de Andrade, Gisela Kloc Lopes

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS RETICULADOS SUPERABSORVENTES A presente invenção se refere a um processo para a obtenção de nanocompósitos reticulados com propriedade de superabsorbância. Mais especificamente, os referidos nanocompósitos são preparados a partir da graftização de um polissacarídeo, em particular o amido de milho regular, com ácido acrílico. O copolímero resultante é reticulado na presença de pequenas quantidades de argila montmorilonita naturalmente sádica (MMTNa), obtendo-se um hidrogel dotado de resistência mecânica aperfeiçoada e maior capacidade de absorção de fluidos. Os géis superabsorventes obtidos, apresentam baixa toxicidade e capacidade de absorver grandes quantidades de água, a elevadas taxas de absorção, o que os tornam adequados para serem utilizados na manufatura de artigos de higiene pessoal.



PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS RETICULADOS SUPERABSORVENTES

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata da preparação de nanocompósitos
5 reticulados superabsorventes, com características de biodegradabilidade,
os quais são resultantes da reação de graftização do amido com ácido
acrílico e agentes formadores de ligações cruzadas em presença de argila.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Os géis superabsorventes (SAPs) são conhecidos como polímeros
10 reticulados que absorvem e retêm água e soluções aquosas em grande
quantidade, chegando a absorver até centenas de vezes o próprio peso.

Usualmente, os polímeros superabsorventes são sintetizados a
partir de monômeros acrílicos, como por exemplo, acrilamida, ácido
acrílico e acrilato de sódio, ou por copolimerização entre eles, em
15 presença de um agente de ligação cruzada. Cerca de 90% de todos os
materiais superabsorventes produzidos são usados para a fabricação de
produtos descartáveis. Contudo, devido à preocupação com questões
ambientais, esforços crescentes têm sido feitos no sentido de se
desenvolver novos produtos à base de polímeros superabsorventes que
20 sejam biodegradáveis.

Sabe-se que os polissacarídeos em geral possuem características
de biodegradabilidade, fato que tem despertado forte interesse na
investigação de alternativas para a obtenção de novos materiais
superabsorventes. No entanto, a fragilidade dos géis de polissacarídeos
25 pode ser um fator restritivo à sua aplicação para esta finalidade. Tendo em
vista sua característica de biodegradabilidade e de baixo custo, os
derivados de celulose e o amido se mostraram potencialmente adequados
para uso nessa busca de novos materiais superabsorventes.

TÉCNICA RELACIONADA

30 Um gel é caracterizado como superabsorventes quando apresenta

capacidade e taxas elevadas de inchamento e boas propriedades mecânicas. A literatura técnica especializada afirma que a presença de grupos hidrofílicos, cadeias poliméricas flexíveis e a disponibilidade de grande volume livre entre as cadeias poliméricas são fatores que favorecem a capacidade de absorção de água e de soluções aquosas dos hidrogéis [Athawale, V.D. e Lele, V., 2000, *Jornal Applied Polymer Science*, Vol.77, 2480-2485].

Sabe-se também que os monômeros convencionalmente utilizados para a obtenção desse tipo de material são a acrilamida, o ácido acrílico, sais de ácido acrílico (principalmente sais de sódio e de potássio), enquanto que as técnicas empregadas para sua obtenção compreendem processos de polimerização em massa, em solução e em suspensão inversa, com iniciação térmica e por oxi-redução [Omidian, H; Rocca, J.G. e Park, K., 2005, *Journal of Controlled Release* 102, 3-12].

No que tange ao uso dos polissacarídeos para a obtenção de hidrogéis, têm sido citados como alternativa a celulose, a carboximetil celulose, o amido e amidos modificados, que podem ser polímeros biodegradáveis.

A polimerização geralmente é feita por etapas, iniciando-se pela técnica de graftização do polissacarídeo com monômeros sintéticos, como a acrilonitrila, a acrilamida e o ácido acrílico. Em seguida, o copolímero é geralmente reticulado com um agente hidrofílico de ligação cruzada. Os documentos de patente **US 5,470,964** e **US 2007/0015878** podem ser citados como referência.

Os primeiros trabalhos com o amido reportam a graftização com a acrilonitrila e posterior reticulação com radiação gama. Foi utilizado o amido de mandioca gelatinizado, o qual foi simultaneamente graftizado com acrilonitrila e reticulado por meio de aplicação de radiação gama. Os sais $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ foram usados para minimizar a formação de homopolímeros. Todavia, os resultados revelaram um alto

rendimento em homopolímero. A capacidade de absorção do gel formado aumentou com o decréscimo no rendimento de homopolímero e foi favorecida pelo uso de baixas doses de radiação [Kiatkamjornwong, S. e Meechai, N., 1997, *Radiation Physics Chemistry* 49, 689-696].

- 5 Experimentos semelhantes foram realizados para a obtenção de amido de mandioca-g-poli(acrilamida-co-ácido acrílico), seguida de reticulação pelo uso de radiação gama. Os copolímeros graftizados de acrilamida e ácido acrílico levaram às melhores propriedades de absorção de água do que aqueles graftizados com apenas um dos monômeros. A
- 10 concentração de ácido acrílico foi considerada como um parâmetro da maior importância para a absorção de água. Foi verificado que esses polímeros comportam-se como superabsorventes sensíveis ao pH, cuja capacidade de absorção aumenta em função do aumento do pH [Kiatkamjornwong, S.; Chomsaksakul, W. e Sonsuk, M. 2000, *Radiation*
- 15 *Physics and Chemistry* 59, 413-427].

- Por outro lado, técnicas de polimerização mais simplificadas também foram reportadas para a obtenção de géis superabsorventes à base de amido. Um hidrogel foi obtido pela graftização do amido com ácido acrílico, utilizando-se nitrato cérico amoniacal (CAN) como iniciador.
- 20 Os hidrogéis foram obtidos após a neutralização dos grupos carboxílicos com NaOH. O máximo de absorção de água atingida foi 250 g/g [Athawale, V.D. e Lele, V. 1998, *Carbohydrate Polymers* 35, 21-27]. Em um trabalho semelhante foram igualmente obtidos hidrogéis superabsorventes a partir da graftização do amido com ácido acrílico, mas
- 25 neste caso a acrilamida também foi usada para a graftização. A capacidade de absorção máxima de água alcançou 510 g/g [Athawale, V.D. e Lele, V., 2000, *Jornal Applied Polymer Science*, Vol.77, 2480-2485].

- No documento de patente **US 2006/0047068** descreve-se um processo similar para a obtenção de hidrogéis à base de amido. Os
- 30 monômeros citados também foram o ácido acrílico e/ou acrilamida, em

presença do iniciador persulfato de amônio, sendo também indicado o uso do nitrato cérico amoniacal. A reticulação dos copolímeros obtidos foi feita com N,N'-metilenobisacrilamida (MBA) e os hidrogéis obtidos, neutralizados com KOH. Os materiais obtidos exibiram uma absorção de
5 400 a 500 vezes de fluido aquoso.

A incorporação de argila em polímeros superabsorventes à base de amido, com o objetivo de melhorar a resistência e a capacidade de absorção de água dos materiais também tem sido reportada. Compósitos superabsorventes de amido-g-poli(acrilamida) com argilas do tipo
10 bentonita, caolinita e sercita, foram sintetizados em presença do iniciador nitrato cérico amoniacal e N,N'-metilenobisacrilamida, como agente formador de ligações cruzadas. Foi verificado que a adição de caolinita e a composição de grupos $-\text{CONH}_2$, $-\text{COONa}$, $-\text{COOH}$ na proporção de 8:6:3 conferiram a maior capacidade de absorção de água [Wu, J.; Wei, Y; Lin, J. e Lin, S., 2003, *Polymer* 44, 6513-6520].
15

Como pode ser constatado, a acrilamida é geralmente utilizada para a obtenção de hidrogéis. Sabe-se que a poliacrilamida pode ter suas propriedades hidrofílicas melhoradas quando associada com outros materiais [FR 9104600]. Porém, a utilização da poliacrilamida apresenta
20 uma desvantagem. A hidrólise da poliacrilamida leva à liberação de amônia, que é um gás tóxico.

A adição de argila também foi utilizada em hidrogéis sintéticos à base de poli(ácido acrílico) (PAA) ou polivinilamina (PVAm), com grupos carboxílicos ou amino parcialmente hidrolisados. A adição da argila é feita
25 antes da etapa de neutralização [WO 2004/018005]. Da mesma forma, um hidrogel sintético foi obtido a partir da copolimerização de ácido acrílico parcialmente neutralizado na presença da argila bentonita (também conhecida como montmorilonita) com a utilização de N,N'-metilenobisacrilamida como agente de reticulação e persulfato de potássio
30 como iniciador. Dois tipos de bentonitas (sódica e organofílica) foram

usados. Os resultados mostraram que quanto mais alta a concentração de bentonita, maior a capacidade de inchamento do hidrogel. [Santiago, F.; Muciente, A. E.; Osório, M. e Rivera, C. F., 2007, *European Polymer Journal* 43, 1-9].

5 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere à obtenção de nanocompósitos reticulados com propriedade de superabsorbância, sendo os ditos nanocompósitos preparados a partir da graftização de um polissacarídeo, em particular o amido de milho regular, com ácido acrílico. O copolímero resultante é reticulado na presença de pequenas quantidades de argila montmorilonita naturalmente sódica (MMTNa), obtendo-se um hidrogel dotado de resistência mecânica aperfeiçoada e maior capacidade de absorção de fluidos. Os géis superabsorventes obtidos apresentam baixa toxicidade e capacidade de absorver grandes quantidades de água, a elevadas taxas de absorção. Essas características tornam esses materiais especialmente úteis para serem aplicados na manufatura de artigos higiênicos de uso pessoal.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 apresenta os espectros no infravermelho dos nanocompósitos superabsorventes, sem e com a adição da argila.

A Figura 2 apresenta o espectro de ^{13}C NMR do amido graftizado em presença de argila

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras e os compara com o difratograma da argila montmorilonita sódica utilizada na invenção.

As Figuras 4A e 4B apresentam a análise por meio da microscopia eletrônica de varredura dos hidrogéis obtidos.

A Figura 5 apresenta espectros dos hidrogéis quando submetidos a ensaios mecânicos.

A Figura 6 apresenta o percentual de matéria orgânica convertido

em CO₂ em função do tempo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Para que a presente invenção possa ser mais bem avaliada e compreendida, sua descrição detalhada será ilustrada por meio de exemplos, através dos quais ficarão evidentes aos especialistas na matéria as vantagens dos géis produzidos, assim como um rol de possibilidades de aplicação dos materiais obtidos. Deve ficar claro, todavia, que os exemplos aqui apresentados não podem ser considerados como limitativos da invenção.

10 As principais matérias-primas utilizadas para a obtenção do hidrogel foram o amido de milho regular, o monômero de ácido acrílico e a argila montmorilonita sódica. Estes componentes, conforme apresentado e discutido anteriormente, influenciam fortemente as propriedades e características do produto superabsorvente final.

15 O amido é um biopolímero, encontrado na natureza sob a forma de grânulos. Dois tipos de polissacarídeos estão presentes nos grânulos de amido, a amilose e a amilopectina, ambos constituídos de unidades repetitivas de α -D-glicose. O amido regular utilizado na presente invenção é constituído de cerca de 70% de amilose e 30% de amilopectina. Na
20 amilose, as ligações entre as unidades constitucionais repetitivas são, predominantemente, do tipo [(1,4)- α -], o que lhe confere uma estrutura essencialmente linear. A amilopectina, além das ligações do tipo [(1,4)- α -], presentes entre as unidades de D-glicose na cadeia principal, possui estrutura caracterizada pelo alto grau de ramificação.

25 Sabe-se que a gelatinização é uma das propriedades mais importantes dos amidos, e merece atenção especial. A gelatinização pode ser definida como a ruptura irreversível da ordenação molecular do grânulo, e que ocorre concomitantemente com o seu inchamento, a perda da cristalinidade, e também um aumento da viscosidade e da solubilidade.
30 Esse processo se dá em presença de excesso de água. O ponto inicial de

gelatinização, assim como a faixa de temperatura na qual a gelatinização ocorre são governados pelos seguintes parâmetros: concentração, fonte de amido, tamanho do grânulo e distribuição de tamanho do grânulo.

Argilas são rochas finamente divididas, constituídas por silicatos hidratados (argilominerais). Possuem partículas de diâmetro na faixa de micrometros e podem possuir capacidade de troca catiônica (CTC) entre 3 e 150 meq/100 g. A maioria das argilas minerais apresenta estrutura lamelar. Dentre os argilominerais lamelares encontra-se o grupo da montmorilonita. A montmorilonita, a hectorita e a saponita são os silicatos em camadas mais comumente usados e pertencem à família dos filossilicatos. A sua estrutura cristalina consiste de lamelas ou camadas, formadas de dois átomos de silício, de coordenação tetraédrica, os quais se encontram ligados a uma camada octaédrica de hidróxido de alumínio ou de magnésio. A espessura das camadas mede aproximadamente 1 nm e as suas dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários micrometros, em função do tipo de silicato. As camadas empacotam-se umas sobre as outras, o que dá origem a uma distância regular entre elas, chamada de galeria ou de distância interlamelar. A troca catiônica, como a de Al^{3+} por Mg^{2+} , ou de Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ , gera cargas negativas, as quais são neutralizadas por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos, também situados no interior das galerias. Esse tipo de silicato em camadas é caracterizado por uma carga superficial conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC).

Na presente invenção foi aplicada a montmorilonita naturalmente sódica (MMTNa). Suas principais características são a elevada capacidade de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, com espaços interplanares de até 100 angstroms e a capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100 g. Essas características conferem à bentonita propriedades bastante específicas, o que justifica o seu uso para a formação dos nanocompósitos de polímeros superabsorventes.

A argila utilizada na presente invenção, comercializada pela empresa Southern Clay Products, Inc. com a denominação Argel CN55, apresentou uma capacidade de troca catiônica, de 98,5 meq/100 g. O amido de milho regular é comercializado pela Corn Products Brazil (Jundiaí, SP) com a denominação Amidex 3001.

Inicialmente foram realizados estudos que tinham por objetivo avaliar especialmente as propriedades e concentrações de amido, monômero e argila, que poderiam conduzir à formação de hidrogéis com maior capacidade de absorção de água. Os hidrogéis produzidos foram avaliados posteriormente quanto à capacidade de absorção de soluções aquosas e à cinética de absorção de água. Também foram realizados ensaios para caracterização estrutural, reológica e morfológica.

Para melhor evidenciar as vantagens do processo da invenção, os resultados serão apresentados sob a forma de exemplos.

Exemplo 1: Obtenção dos nanocompósitos reticulados.

Resumidamente o processo de obtenção das nanocompósitos reticulados objeto da presente invenção compreende as etapas seguintes:

- (a) gelatinização;
- (b) grafitização e reticulação; e,
- (c) neutralização.

Na etapa (a) de gelatinização, o amido de milho regular, com concentrações de 1% p/p, 2% p/p e 3% p/p, respectivamente, foi disperso em 180 ml de água destilada e deionizada em balão de vidro, e mantido sob borbulhamento de nitrogênio e agitação. A mistura reacional foi aquecida à temperatura de 90°C, por um período de aproximadamente 10 a 30 min. Para dar início à etapa (b) de graftização e reticulação, a temperatura foi diminuída para uma faixa de 40°C – 45°C e adicionados lentamente 10 mL de solução de nitrato cérico amoniacal em ácido nítrico 1M. Após cerca de 10 a 30 min foi adicionada ao meio reacional 0,1 g de N,N'-metilenobisacrilamida (MBA), solubilizada em quantidades variadas

de ácido acrílico (0,92 a 1,48 mol L⁻¹). As condições reacionais foram mantidas constantes por um período de 3 horas, sob agitação e fluxo de nitrogênio. Nesse período, a temperatura da reação variou entre 40°C a 45°C. Ao término do tempo reacional, foram adicionados cerca de 2 mL de álcool etílico. A seguir a temperatura foi elevada, iniciando-se a etapa (c) de neutralização. Quando o meio reacional atingiu a temperatura de 60°C, uma quantidade variada de NaOH 1M foi adicionada. A quantidade de NaOH utilizada foi o equivalente para neutralizar cerca de 70% dos grupamentos ácido carboxílico. O aquecimento foi mantido ainda por 40 min, seguido de resfriamento.

Após o resfriamento, o produto final foi precipitado em álcool etílico, e seco a 70°C por 24 h. A argila montmorilonita sódica (Argel CN55), somente peneirada, foi dispersa em 18 mL de água destilada e adicionada ao meio reacional.

Dois processos diferenciados foram usados para a adição da argila, empregando-se as concentrações de argila de 0%, 1% 2% e 5% p/p em relação ao monômero.

Os hidrogéis obtidos foram então avaliados quanto à capacidade de absorção de soluções aquosas e a cinética de absorção em água. Também foi efetuada a caracterização estrutural, reológica e morfológica dos materiais.

Exemplo 2: Estudo da influência da concentração de amido sobre a capacidade de absorção.

As reações para a obtenção dos materiais foram realizadas conforme o método descrito no Exemplo 1. As quantidades usadas de amido foram 2,0 g, 4,0 g e 6,0 g. A concentração de monômero foi mantida constante, por meio da adição de 12,68 ml (0,92 mol L⁻¹) de ácido acrílico. A quantidade de NaOH foi de 140 mL. A adição de argila Argel CN55 foi feita em duas partes. A argila (0,03 g) foi dispersa em 8 mL de água destilada e adicionada na etapa de graftização e reticulação do amido. No

final da neutralização, o produto foi resfriado para 40°C, e 0,09 g da argila disperso em 8 mL de água destilada foi adicionado ao meio reacional. Nesse caso, a concentração de argila foi a equivalente a 1% p/p em relação ao monômero.

- 5 O resultado dos ensaios de avaliação da capacidade de absorção de água para os produtos de reação em relação à concentração de amido são apresentados na Tabela 1.

<u>TABELA 1</u>		
Concentração de amido (%)	Quantidade de amido (g)	Q_{eq} (g/g)
1	2.0	267 ± 5
2	4.0	322 ± 6
3	6.0	303 ± 4

Exemplo 3: Estudo da influência da concentração do monômero ácido acrílico.

- 10 Para essas reações, o processo para obtenção dos materiais foi realizado conforme descrito no Exemplo 1. A quantidade adicionada de amido foi de 4.0 g (2% p/p).

- As quantidades usadas de monômero foram: 12,68 mL, 15,22 mL, 17,76 mL e 20,30 mL. As quantidades de NaOH 1M foram de 140 mL,
15 166 mL, 195 mL e 222 mL.

A adição de argila Argel CN55 foi feita em duas etapas. A argila (0,03 g) foi dispersa em 8 mL de água destilada e adicionada na etapa de graftização e reticulação do amido.

- 20 No final da neutralização, o produto foi resfriado para 40°C e 0,09 g da argila disperso em 12 mL de água destilada foi adicionado ao meio reacional. Nesse caso, a concentração de argila foi a equivalente a 1% p/p em relação ao monômero.

O resultado dos ensaios de avaliação da capacidade de absorção de água para os produtos de reação em relação à concentração de monômero utilizada são mostrados na Tabela 2.

<u>TABELA 2</u>			
Quantidade de ácido acrílico (mL)	Quantidade de ácido acrílico (g)	Concentração de ácido acrílico (mol L⁻¹)	Q_{eq} (g/g)
12,68	13,32	0,92	182 ± 2
15,22	16,00	1,11	475 ± 8
17,76	18,67	1,30	182 ± 6
20,30	21,34	1,48	90 ± 3

Exemplo 4: Estudo da influência da concentração de argila no meio reacional.

Para essas reações, o processo para a obtenção dos materiais foi realizado conforme descrito Exemplo 1.

A quantidade adicionada de amido foi de 4 g (2% p/p). A concentração de monômero foi mantida constante por meio da adição de 12,68 mL (0,92 mol L⁻¹) de ácido acrílico.

A quantidade de NaOH 1M foi de 140 mL. A adição de argila Argel CN55 foi feita em duas etapas.

A argila foi dispersa em 13 mL de água destilada e adicionada integralmente na etapa de graftização e reticulação do amido.

As concentrações de argila foram as equivalentes a 0% p/p, 1% p/p, 3% p/p e 5% p/p em relação ao monômero.

O resultado dos ensaios de avaliação da capacidade de absorção de água para os produtos de reação em relação à concentração de argila são apresentados na Tabela 3.

<u>TABELA 3</u>		
MMT-Na (% p/p)	MMT-Na (g)	Q (g/g)
---	---	75 ± 3
1	0,13	270 ± 5
3	0,40	97 ± 5
5	0,67	141 ± 2

A capacidade de absorção em solução fisiológica e em urina sintética também foi investigada. Para essa avaliação, os hidrogéis sem e com adição de argila (1% p/p) foram avaliados. A adição de argila melhorou a absorção nos dois meio estudados, conforme se pode observar na Tabela 4 a seguir.

<u>TABELA 4</u>		
Hidrogel	Solução fisiológica Q (g/g)	Urina sintética Q (g/g)
Sem argila	$11,6 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,1$
Com argila	$27,3 \pm 0,3$	18 ± 1
Solução fisiológica: 0,9% de NaCl Urina sintética: 0,8% NaCl, 0,06% CaCl ₂ , 0,1% MgSO ₄ e 2% de uréia		

A análise morfológica realizada nos nanocompósitos obtidos foi agrupada de modo a facilitar sua compreensão e serão apresentadas e discutidas abaixo.

Exemplo 5: Análise estrutural dos nanocompósitos superabsorventes

Os espectros no infravermelho (FTIR) dos hidrogéis obtidos, sem e com a adição da argila, estão mostrados na Figura 1.

Os espectros são semelhantes, o que indica que a presença da argila não interferiu na reação de modificação do amido sob as condições utilizadas. No espectro de ambos os produtos, as principais absorções ocorreram na região entre $3400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ e a 1600 cm^{-1} . A banda observada na região $3400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída à absorção (deformação axial) do grupo hidroxila. A absorção intensa a 1600 cm^{-1} ocorre quando se tem a presença do íon carboxilato, o que indica que a graftização com ácido acrílico ocorreu.

A Figura 2 mostra o espectro de ^{13}C NMR do amido graftizado em presença de argila. Nesse espectro, foram observados picos característicos do amido (C1, C2, C3, C4, C5 e C6), na região entre 101 a 59,7 ppm. O pico característico do átomo de carbono da carboxila (C=O) pode ser observado no campo mais baixo do espectro a aproximadamente 187 ppm. Os picos característicos das absorções dos átomos de carbono do ácido acrílico, do $[-\text{CH}_2-]$ e do $[-\text{CH}]$, apareceram em campo mais alto a aproximadamente 39 e 48 ppm, respectivamente.

Amostras com diferentes quantidades de argila, 1% p/p, 3% p/p e 5% p/p, respectivamente, também foram avaliadas por difração de raios-X. A Figura 3 mostra os difratogramas obtidos para essas amostras e os compara com o difratograma da argila montmorilonita sódica (MMTNa) Argel CN55. Foi possível observar um pico intenso no ângulo de difração (2θ) a aproximadamente $7,9^\circ$, correspondente a uma distância interplanar basal (d_{001}) de $11,2^\circ\text{ \AA}$. Os resultados de raios-X para os produtos de reação mostraram que, para os hidrogéis sintetizados, ocorreu a esfoliação da argila independentemente da concentração de argila usada no experimento. Nos difratogramas para os hidrogéis pode ser observado ainda que o pico característico da argila, no ângulo $2\theta = 7,9^\circ$, não foi detectado. Esse resultado representa uma forte indicação da esfoliação da argila durante o processo de preparação dos hidrogéis superabsorventes.

Exemplo 6: Análise morfológica dos materiais obtidos.

As Figuras 4A e 4B a seguir mostram o resultado das análises por meio da microscopia eletrônica de varredura, realizada para que se pudesse avaliar a morfologia dos hidrogéis. São apresentadas como exemplo as ampliações a 200x e a 2500x de magnitude para o hidrogel com 2% p/p de amido, 1% p/p de argila e 12,68 ml de ácido acrílico.

A Figura 4A (ampliação 200 vezes) mostra que o hidrogel é constituído de partículas de diferentes formas e tamanhos. As partículas são lisas ou porosas. As partículas porosas foram ampliadas até 2500 vezes (Figura 4B). Essas partículas apresentaram poros largos, o que mostra que essa estrutura permite a absorção de água mais rapidamente, para o centro mais seco. Esse comportamento faz com que haja aumento na capacidade de absorção [Omidian, H.; Rocca, J.G.; Park, K., 2003, *Journal of Controlled Release* 102, 3-12].

Exemplo 7: Análise reológica dos nanocompósitos obtidos.

Foram avaliadas as propriedades reológicas dos hidrogéis sem e com a adição de argila (3% p/p). Para essas amostras, a concentração de amido foi mantida a 2% p/p e 12,68 mL de ácido acrílico foram adicionados. As amostras sem argila e com argila apresentaram capacidades de absorção de água de 75 g/g e de 97 g/g, respectivamente.

Os ensaios reológicos foram realizados em reômetro de tensão controlada AR-G2, da TA Instruments. O tipo de geometria usada para a realização dos ensaios foi placa-placa rugosa, de aço inoxidável e com 40 mm de diâmetro. Os ensaios foram realizados com um intervalo de 1500 μm . A temperatura foi mantida constante a 25°C.

Inicialmente, a amostra foi submetida a uma etapa de estabilização por um período de até 30 min, sob frequência de 6,283 rad.s^{-1} . Em seguida, foi realizado um espectro mecânico, com a amplitude de deformação a 0,1% e variação da frequência na faixa 0,06283 a 62,83 rad.s^{-1} . Por último, um ensaio de amplitude de deformação foi realizado na faixa de 0,01 a 10%. O objetivo da etapa de estabilização foi apenas a

acomodação do gel na geometria usada. O espectro mecânico obtido para as amostras está mostrado na Figura 5.

Pode ser observado que $G'(\omega)$ é maior do que $G''(\omega)$ em toda a faixa de frequência estudada. Esse comportamento caracteriza a estrutura de um gel forte, também formado por ligações covalentes. Pode ser observado que a amostra com argila apresentou módulos ligeiramente maiores do que a amostra sem argila. Esse resultado pode indicar que a argila contribui para o ligeiro aumento da resistência do gel. Este aumento pode ser explicado pelos tipos de interações que ocorrem entre o polímero e as partículas de argila, a saber:

- interação por meio de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila da superfície do mineral e os grupos carboxílicos do polímero
- estabilização do gel por meio de forças eletrostáticas. Essas interações provavelmente aumentam a reticulação do gel o que proporciona o aumento nas suas propriedades mecânicas.

Por outro lado, as diferenças são muito pequenas e podem estar relacionadas ao erro intrínseco ao experimento, ou a pequenas diferenças nas massas usadas [Gümgör, N.; Karaoglan, S. (2001), *Materials Letters* 48, 168-175].

De qualquer modo, a incorporação de pequenas quantidades de argila ao hidrogel melhorou a resistência mecânica e aumentou significativamente a capacidade de absorção de fluidos.

Os géis superabsorventes obtidos, além de baixa toxicidade, apresentaram capacidade de absorver grandes quantidades de água, a elevadas taxas de absorção. Essas características os tornam particularmente adequados para a aplicação na manufatura de artigos higiênicos de uso pessoal como, por exemplo, absorventes femininos e fraldas descartáveis. Esses artigos têm a principal finalidade de absorver e reter água e fluidos biológicos como a urina, secreções e sangue, mesmo

quando submetidos à pressão.

Adicionalmente a essa aplicação, géis superabsorventes também têm despertado grande interesse para uso na desidratação de óleos e combustíveis.

- 5 Na agricultura, inicialmente esses materiais também foram empregados como agentes para a retenção de água. Atualmente, têm sido utilizados como aditivos para a liberação controlada (ou prolongada) de agrotóxicos e fertilizantes.

10 **Exemplo 8: Biodegradabilidade dos nanocompósitos poliméricos superabsorventes e de amostra comercial.**

A biodegradabilidade dos hidrogéis foi avaliada. Hidrogéis com teores diferentes de ácido acrílico foram submetidos a testes de biodegradação em terra, de acordo com a norma ASTM D 5988-96.

- 15 A Figura 6 apresenta o percentual de matéria orgânica convertido em CO₂ em função do tempo, ao longo de 180 dias de incubação em terra para amostras de celulose (Figura 6 - a), dos hidrogéis obtidos a partir de amido, com adição de 12,68 mL (0,92 mol L⁻¹) de ácido acrílico (Figura 6 - b); com adição de 15,22 mL (1,11 mol L⁻¹) de ácido acrílico (Figura 6 - c); e para o hidrogel comercial (Figura 6 - d).

- 20 Os experimentos foram realizados de acordo com o Exemplo 3.

A primeira amostra (b), com capacidade de absorção de água de 182 ± 2 g/g, foi obtida a partir de amido na concentração de 2% (p/p), com a adição de 12,68 mL (0,92 mol L⁻¹) de ácido acrílico.

- 25 A segunda amostra de hidrogel (c), com capacidade de absorção de água de 475 ± 8 g/g, foi obtida a partir de amido na concentração de 2% (p/p), com a adição de 15,22 mL (1,11 mol L⁻¹) de ácido acrílico.

- 30 Os resultados mostraram que, para os hidrogéis baseados em amido, uma maior evolução de CO₂ ocorre nos primeiros 20 dias de incubação. Para a amostra comercial, a evolução de CO₂ mostrou-se praticamente linear durante todo o período de incubação. O aumento da

concentração de ácido acrílico na mistura reacional levou à obtenção de hidrogel com maior resistência à biodegradação.

REIVINDICAÇÕES

- 1- **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS RETICULADOS SUPERABSORVENTES**, caracterizado por compreender a graftização de um polissacarídeo, em particular o amido de milho regular, com um copolímero de ácido acrílico, o qual é reticulado na presença de pequenas quantidades de argila montmorilonita naturalmente sódica (MMTNa), para formar um hidrogel com características de biodegradabilidade, baixa toxicidade, com capacidade de absorver grandes quantidades de água, a elevadas taxas de absorção e resistência mecânica.
- 2- **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS RETICULADOS SUPERABSORVENTES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o copolímero de ácido acrílico compreender um produto da reação de ácido acrílico e N,N'-metilenobisacrilamida (MBA), em presença de nitrato cérico amoniacal.
- 3- **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS RETICULADOS SUPERABSORVENTES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o amido de milho regular ser utilizado na concentração de 1% p/p a 3% p/p.
- 4- **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS RETICULADOS SUPERABSORVENTES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a argila montmorilonita sódica (MMTNa) ser utilizada na concentração de até 5% p/p em relação ao monômero ácido acrílico.
- 5- **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS RETICULADOS SUPERABSORVENTES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o ácido acrílico ser utilizado na concentração de 1 a 1,5 mol l⁻¹.
- 6- **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS RETICULADOS SUPERABSORVENTES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os hidrogéis obtidos serem aplicados na manufatura

de artigos higiênicos de uso pessoal.

- 5 7- **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS RETICULADOS SUPERABSORVENTES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os hidrogéis obtidos serem aplicados na desidratação de óleos e combustíveis.

8- **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS RETICULADOS SUPERABSORVENTES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os hidrogéis obtidos serem aplicados na agricultura, como agentes para a retenção de água.

- 10 9- **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS RETICULADOS SUPERABSORVENTES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os hidrogéis obtidos serem aplicados na agricultura como aditivos para a liberação controlada de agrotóxicos e fertilizantes.

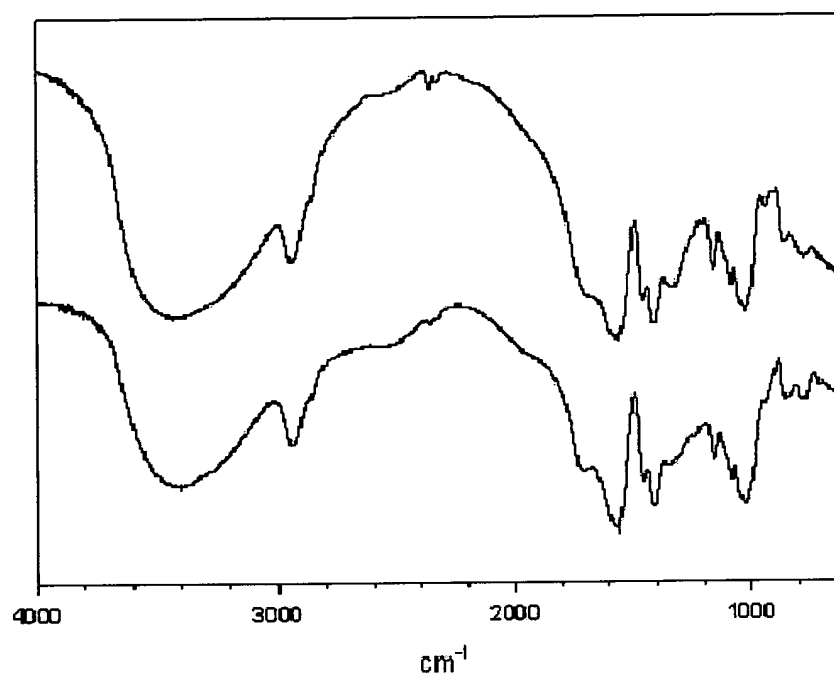


FIG. 1

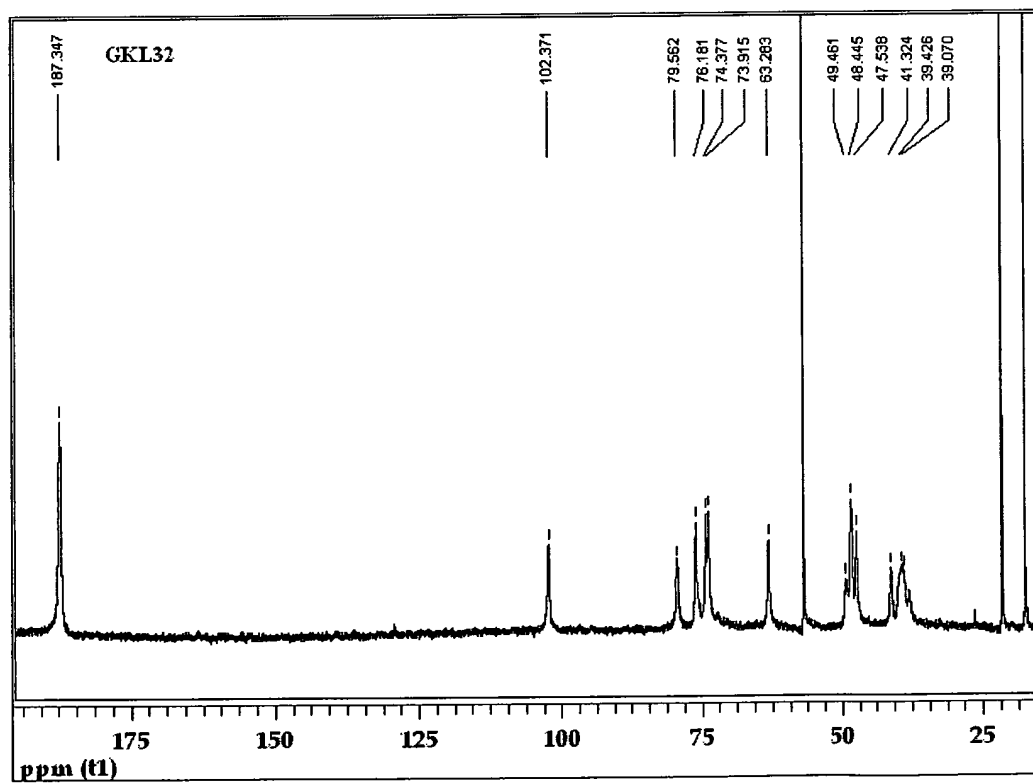


FIG.2

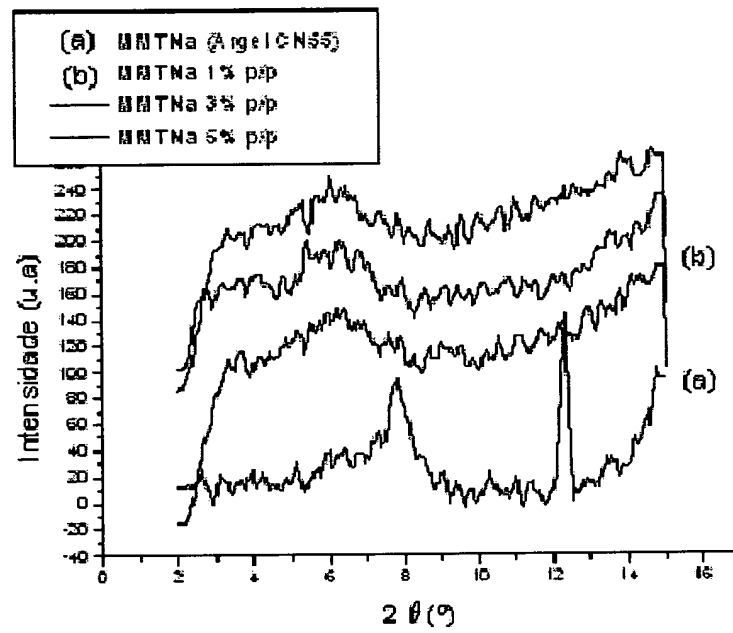


FIG. 3

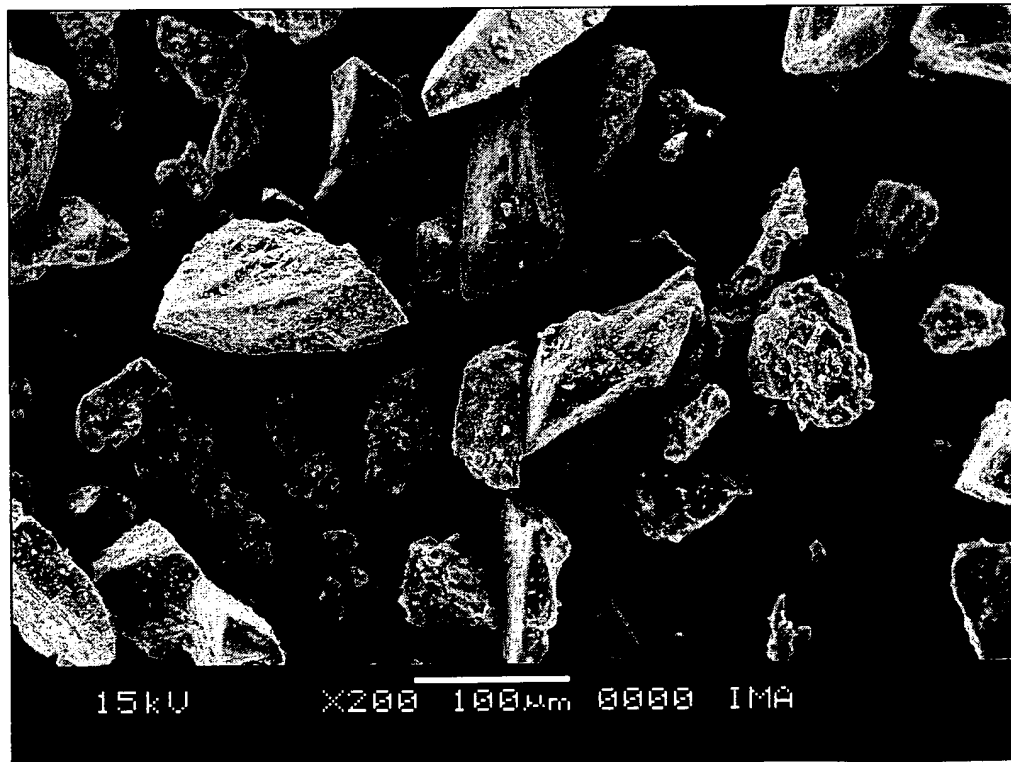


FIG. 4A

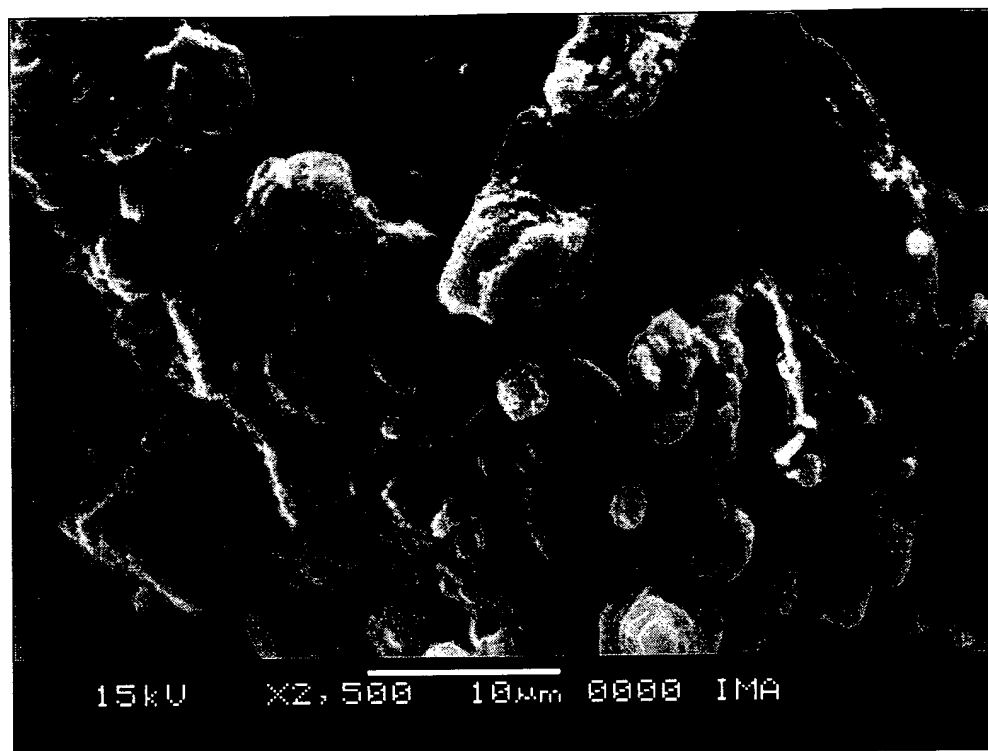


FIG. 4B

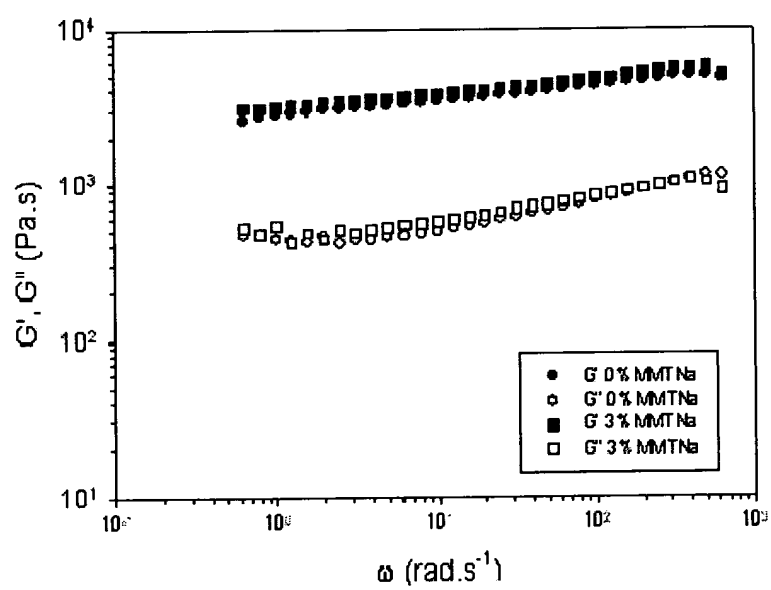
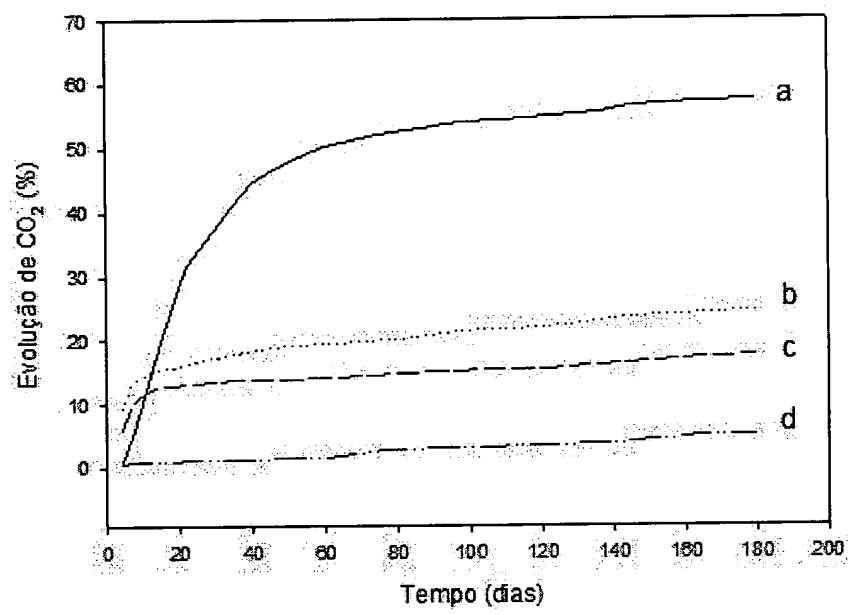


FIG. 5

**FIG. 6**

RESUMO**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
RETICULADOS SUPERABSORVENTES**

A presente invenção se refere a um processo para a obtenção de
5 nanocompósitos reticulados com propriedade de superabsorbância. Mais
especificamente, os referidos nanocompósitos são preparados a partir da
graftização de um polissacarídeo, em particular o amido de milho regular,
com ácido acrílico. O copolímero resultante é reticulado na presença de
pequenas quantidades de argila montmorilonita naturalmente sódica
10 (MMTNa), obtendo-se um hidrogel dotado de resistência mecânica
aperfeiçoada e maior capacidade de absorção de fluidos. Os géis
superabsorventes obtidos, apresentam baixa toxicidade e capacidade de
absorver grandes quantidades de água, a elevadas taxas de absorção, o
que os tornam adequados para serem utilizados na manufatura de artigos
15 de higiene pessoal.