



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

(21) BR 102019003038-0 A2



(22) Data do Depósito: 14/02/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 29/09/2020

(54) **Título:** PROCESSO DE ENCAPSULAMENTO DE COMPOSTOS POLIFENÓLICOS VIA SOL-GEL, COMPOSTO POLIFENÓLICO ENCAPSULADO E USO DO COMPOSTO POLIFENÓLICO ENCAPSULADO

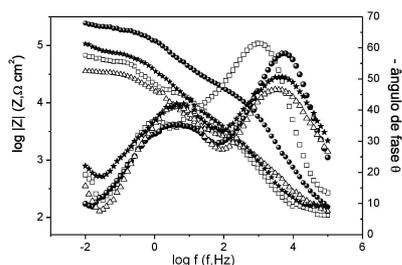
(51) **Int. Cl.:** C09D 7/48; C23F 11/12; C23C 22/73; C09D 5/00; C07C 39/00; (...).

(52) **CPC:** C09D 7/48; C23F 11/12; C23C 22/73; C09D 5/00; C07C 39/00; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** JOÃO HENRIQUE ZIMNOCH DOS SANTOS; VIVIANE DALMORO; CRISTIANE DOS SANTOS.

(57) **Resumo:** A presente invenção descreve a produção de reservatórios de inibidores de corrosão baseado no encapsulamento via processo sol-gel de compostos polifenólicos, como taninos e antocianinas. Especificamente, a presente invenção compreende um processo de produção de reservatórios de inibidores de corrosão baseado no encapsulamento via processo sol-gel de compostos polifenólicos que permite a manutenção das características dos compostos polifenólicos, para utilização em revestimento para proteção contra corrosão, capazes de reduzir ou retardar o avanço da corrosão em superfícies metálicas nos quais se possa verificar seu efeito. A presente invenção se situa nos campos das Engenharias e Química.



## **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

### PROCESSO DE ENCAPSULAMENTO DE COMPOSTOS POLIFENÓLICOS VIA SOL-GEL, COMPOSTO POLIFENÓLICO ENCAPSULADO E USO DO COMPOSTO POLIFENÓLICO ENCAPSULADO

#### **Campo da Invenção**

**[0001]** A presente invenção se situa nos campos das Engenharias e Química e compreende o processo de encapsulamento via sol-gel de compostos polifenólicos.

#### **Antecedente da Invenção**

**[0002]** Visando minimizar a velocidade de corrosão metálica utilizam-se revestimentos orgânicos e inorgânicos, cuja estratégia fundamental é baseada em uma barreira física, mas a eficiência é comprometida com o tempo de exposição, pois agentes agressivos penetram através dos poros e áreas defeituosas do revestimento. Para aumentar a proteção contra corrosão, são adicionados inibidores. No entanto, a adição direta de inibidores de corrosão na matriz de revestimento pode conduzir à degradação do revestimento, à inativação do inibidor, e a uma rápida liberação de inibidor, se o inibidor for solúvel. Para aumentar a eficiência dos inibidores, pode ser usada uma tecnologia baseada no armazenamento de espécies com propriedades inibidoras em reservatórios, que podem ter dimensões nanométricas e, subsequentemente, serem incorporados a revestimentos sobre a superfície metálica.

**[0003]** Uma das abordagens utilizadas é o uso de reservatórios que disponibilizam o inibidor, quando submetidos a um dano mecânico.

**[0004]** Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

**[0005]** O documento US 9001977, intitulado "*Telephone-based user authentication*", revela a produção de cápsulas poliméricas contendo inibidores

do tipo dodecanato, carboxilatos e sais de cério, que são rompidas quando a camada de tinta na qual são incorporadas é riscada ou mecanicamente perturbada, expondo os compostos aí armazenados. Dependendo do sistema químico usado, a natureza dos compostos encapsulados foi variada, sendo que as reações que levam à formação de uma camada-barreira pelos compostos liberados ocorrem somente em presença de água.

**[0006]** O documento DE19924687, intitulado "*Protecting light metals and their alloys from corrosion damage, especially for use in the vehicle construction industry*", revela um sistema de revestimento para a proteção de metais leves, no qual são inseridas substâncias de reparação, microencapsuladas (líquidas ou sólidas) em uma matriz de metal, a qual é eletrodepositada ou não eletrolisada na superfície metálica. Em caso de danos da camada protetora, as microcápsulas podem ser danificadas e liberadas para o material de reparação da área danificada. Como materiais de reparação, são utilizadas tintas líquidas sobre resina alquílica ou epóxi.

**[0007]** O documento DE 102004 010 212, intitulado "*Layer system for corrosion protection consisting of substrate and coating containing core/shell particles useful in automobile industry and for internal combustion engines*", revela um sistema de revestimento para a proteção de metais leves, no qual são inseridas substâncias de reparação, microencapsuladas (líquidas ou sólidas) em uma matriz de metal, a qual é eletrodepositada ou não eletrolisada na superfície metálica. Em caso de danos da camada protetora, as microcápsulas podem ser danificadas e liberadas para o material de reparação da área danificada. Como materiais de reparação, são utilizados poliuretano ou  $\text{Ca(OH)}_2$ .

**[0008]** Materiais como argilas e zeólitas também foram investigados como reservatórios de inibidores de corrosão. Inibidores aniônicos e catiônicos têm sido imobilizados nestes materiais através de reações de troca ou reação de co-precipitação. A liberação do inibidor é estimulada por uma reação de troca iônica com o meio corrosivo (por exemplo, reação de troca com íons cloreto agressivos, no caso de argilas aniônicas).

**[0009]** O documento intitulado "*Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel*", publicado na revista Progress in Organic Coatings, revela a liberação do ácido 2-benzotiazoliltio-succínico intercalado em hidróxidos de dupla camada magnésio-alumínio, utilizando o método de co-precipitação, foi de 20%, 50%, 53% e 61% após 72 horas de imersão em uma solução de etanol/água contendo 0%, 0,5%, 1% e 3% de NaCl em massa, respectivamente.

**[0010]** O documento intitulado "*Sealing of tartaric sulfuric (TSA) anodized AA2024 with nanostructured LDH layers*", publicado na revista RSC Advances, revela o processo de formação de hidróxidos de dupla camada de magnésio e alumínio carregados com o inibidor vanadato nos poros do óxido anodizado sobre a liga de alumínio 2024.

**[0011]** O documento "*Factors Affecting MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Inhibitor Release from Zn<sub>2</sub>Al Based Layered Double Hydroxide and Their Implication in Protecting Hot Dip Galvanized Steel by Means of Organic Coatings*", publicado em ACS Applied Materials Interfaces, revela que a liberação de inibidor MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, solúvel em água, da estrutura de hidróxidos de dupla camada (zinco/alumínio) está relacionada com a composição do meio aquoso, sendo um instrumento para controlar a cinética de liberação e, portanto, a inibição do substrato de aço revestido com dispersão de poliuretano base água e melanina-formaldeído como agente de reticulação

**[0012]** O documento intitulado "*Organo-modified layered double hydroxide in coating formulation to protect AA2024 from corrosion*", publicado na revista Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, revela que hidróxidos de dupla camada modificadas com 3,4 ácido aminobenzenossulfônico e ácido 3,4-di-hidroxibenzóico dispersos em revestimento epóxi foram eficientes na proteção contra corrosão da liga de alumínio 2024.

**[0013]** O documento intitulado "*Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor*", publicado na Corrosion Science, revela as propriedades anticorrosivas de hidróxidos duplos modificados

com ânions divanadato como pigmento em *primer* epóxi para liga de alumínio 2024.

**[0014]** O documento intitulado “*Corrosion of molybdate intercalated hydrotalcite coating on AZ31 Mg alloy*”, publicado em Journal of Materials Chemistry A, revela que o molibdato foi intercalado em um revestimento de hidróxidos de dupla camada sintetizados sobre a liga de magnésio AZ31 via co-precipitação, seguida por processo hidrotérmico.

**[0015]** O documento US 20090081467, intitulado “*Non-chromate corrosion inhibitor formulas based on highly crystalline hydrotalcite analogs*”, revela a formulação de um pigmento baseado em hidrotalcita como reservatório para o inibidor decavanadato. Este pigmento foi utilizado como um componente do *primer* para o revestimento de liga de alumínio 2024 e aço galvanizado a quente.

**[0016]** O documento intitulado “*Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer*”, publicado na Progress in Organic Coatings, revela que íons  $Ce^{3+}$  exibiram cinética de liberação rápida em montmorilonita modificada com cério e adicionada em filmes sol-gel depositados sobre aço galvanizado, resultando em taxas de corrosão reduzidas apenas para tempo de imersão curto como 1h.

**[0017]** O documento intitulado “*Inhibition of corrosion-driven organic coating disbondment on galvanised steel by smart release group II and Zn(II)-exchanged bentonite pigments*”, publicado na revista Electrochimica Acta, revela pigmentos bentonita modificados com cátions zinco ou cátions do grupo II como inibidores de delaminação impulsionada pela corrosão em revestimentos de polivinil butiral sobre a superfície de aço galvanizado por imersão a quente, sendo que bentonitas modificados com  $Zn^{2+}$  foram mais efetivas.

**[0018]** O documento US20160053122, intitulado “*Suspension for improving the corrosion inhibition of steel, method for protecting steel from corrosion and uses of the suspension*”, revela que a adição de um derivado orgânico de argila bentonita e ureia modificada com flocos de Zn, Al e/ou Mg, ou ligas dos mesmos resulta em uma suspensão que demonstra um perfil reológico que é idealmente

adequada para o revestimento de substratos de aço e confere proteção contra corrosão.

**[0019]** O documento intitulado “*Hybrid sol-gel coatings containing clay nanoparticles for corrosion protection of mild steel*”, publicado na *Electrochimica Acta*, revela que a adição de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a filmes sol-gel nanoestruturados sintetizados a partir de tetraetilortosilicato e 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano contendo nanoargila laminar (Laponite  $\text{Na}^+_{0.7}[\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3}\text{H}_4\text{O}_{24}]^{-0.7}$ ), propiciou uma aumento da performance anticorrosiva para placas de aço carbono, AISI 1010.

**[0020]** O documento intitulado “*Self-healing ability of nanoclay-based hybrid sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D*”, publicado na *Surface & Coatings Technology*, revela nanotubos de halloysite carregados com  $\text{Ce}^{3+}/\text{Zr}^{4+}$ , cujas extremidades foram fechadas com microcápsulas poliméricas, foram incorporados em filmes sol-gel depositados sobre a liga de magnésio AZ91 por Adsul et al. no artigo os autores verificaram que maior resistência à corrosão foi alcançada para estes filmes devido as suas propriedades auto-reparadoras.

**[0021]** Zeólitas podem ter sua carga neutralizada por inibidores catiônicos e serem usadas como reservatórios para inibidores de corrosão.

**[0022]** Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

**[0023]** O documento intitulado “*A new pigment for smart anticorrosive coatings*”, publicado no *Journal of Coatings Technology and Research*, revela a modificação de zeólitas por reação de troca iônica numa solução contendo cátion molibdenil, posteriormente incorporada em tinta alquídica, e revestiram a superfície do aço. Cátions de sódio do eletrólito ( $\text{NaClO}_4$ ) foram trocados por cátions molibdenil e reagem com água para produzir ânions molibdato, que por sua vez formam uma camada de molibdato ferroso promovendo um aumento da proteção contra corrosão.

**[0024]** O documento intitulado “*The role of Ce(III)-enriched zeolites on the corrosion protection of AA2024-T3*”, publicado na *Electrochimica Acta*, revela o

carregamento de zeólitas com íons cério via uma reação de troca e a adição numa matriz sol-gel mista ( $ZrO_2/SiO_2$ ), a partir da qual foram formados filmes sol-gel sobre a superfície da liga de alumínio. Houve uma redução da corrosão localizada em comparação a filmes sol-gel não modificados com as zeólitas contendo cério. Íons cério foram liberados de zeólitas MCM, preparadas por método de troca iônica e incorporadas em revestimentos epóxi depositados sobre superfície de liga, quando um defeito artificial foi produzido e se depositaram sobre a superfície metálica selando este defeito no artigo intitulado “*Smart epoxy coating containing Ce-MCM-22 zeolites for corrosion protection of Mg-Li alloy*”, publicado na Applied Surface Science.

**[0025]** Durante o processo de corrosão pode ocorrer uma alteração do pH local na área corroída devido à oxidação metálica nas áreas anódicas e redução de água ou oxigênio em áreas catódica, gerando íons hidroxila, causando uma alcalinização local. Assim, materiais, como os polieletrólitos, que sofrem dissolução ou distorção momentânea em pH ácido e alcalino foram empregados como reservatórios de inibidores de corrosão.

**[0026]** O documento intitulado “*Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection*”, publicada na Advanced Materials, a técnica *Layer by Layer* foi empregada para produzir reservatórios de sílica carregados com inibidores de corrosão. Primeiramente, uma camada de um polieletrólito positivo poli(etilenoimina) (PEI) foi depositado sobre nanopartículas de sílica com carga superficial negativa, seguido de um recobrimento de uma camada de poli(estireno sulfonato) (PSS), sobre o qual posteriormente o inibidor benzotriazol foi adsorvido. Finalmente, a deposição PSS/benzotriazol foi repetida para aumentar a carga de inibidor na estrutura final *Layer by Layer*. Amostras da liga de alumínio 2024 com filme com sol-gel de sílica/zircônia contendo estes reservatórios apresentaram uma redução da densidade de corrente local, devido à libertação de benzotriazol e a sua deposição nas áreas danificadas.

**[0027]** O documento intitulado “*Surface-Modified Mesoporous  $SiO_2$  Containers for Corrosion Protection*”, publicado na Advanced Functional Materials, revela

que o inibidor 2-(benzotiazol-2-il-sulf anil)-succínico foi impregnado sobre nanopartículas de SiO<sub>2</sub> cobertos por camadas de PEI/PSS/PEI/PSS e posteriormente incorporados em filmes sol-gel formados sobre a superfície da liga de alumínio 2024.

**[0028]** O documento intitulado “*pH-sensitive polymeric particles with increased inhibitor-loading capacity as smart additives for corrosion protective coatings for AA2024*”, publicado na *Electrochimica Acta*, revela a encapsulação o inibidor 8-hidroquinolina via polimerização em emulsão obtendo um polímero catiônico baseado em dimetilaminoetil metacrilato e outros ácidos metacrilatos neutros, o qual é sensível a variações de pH, e então modificaram um revestimento epóxi base água.

**[0029]** O documento US 20100056399, intitulado “*Polyelectrolyte Complexes For Oil And Gas Applications*”, revela que polieletrólitos foram usados para controlar a liberação de inibidor de corrosão selecionado a partir do grupo que consiste em ácidos fosfônicos alifáticos, ácidos amino policarboxílicos selecionados a partir do grupo que consiste em ácido acrílico, ácido maleico, ácido láctico e ácido tartárico, e compostos aniônicos poliméricos.

**[0030]** Outro ponto fundamental na formulação de revestimentos para proteção contra corrosão é a utilização de inibidores não tóxicos. Neste contexto, vários extratos de plantas foram avaliados. Os compostos fenólicos e polifenólicos por apresentarem, em geral, uma alta densidade eletrônica que favorece a adsorção sobre a superfície metálica são frequentemente reportados como inibidores em meio aquoso, principalmente para o aço e alguns para alumínio.

**[0031]** O documento intitulado “*The inhibition effect of tannic acid on mild steel corrosion in seawater wet/dry cyclic conditions*”, publicado na *Corrosion Science*, revela o efeito anticorrosivo do ácido tânico para o aço em água do mar atribuído a formação de um filme de tanato de ferro sobre a superfície de aço.

**[0032]** O documento intitulado “*Cashew nut testa tannin to inhibit the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solutions*”, publicado na *Portugaliae Electrochimica Acta*, revela as propriedades inibidoras do tanino da castanha de

caju para o alumínio em meio de ácido clorídrico e sugeriram a existência da formação de um complexo com o íon  $Al^{3+}$  via sítios com alta densidade de elétrons.

**[0033]** Apesar da impregnação de inibidores de corrosão em sílica ter sido reportada na literatura, a incorporação de inibidores de corrosão durante o processo sol-gel de obtenção de sílica e posterior incorporação em revestimentos para proteção contra corrosão ainda não foi relatada.

**[0034]** O documento intitulado “*The role of Ce(III)-enriched zeolites on the corrosion protection of AA2024-T3*”, revela a formação de filmes sol-gel misto ( $SiO_2-ZrO_2$ ), e zeolita contendo cério é adicionada.

**[0035]** O documento intitulado “*Surface-Modified Mesoporous  $SiO_2$  Containers for Corrosion Protection*”, mencionado acima, revela que o inibidor é apenas adsorvido na sílica e para formar o reservatório são depositadas camadas de polieletrólitos. Em suma, constata-se diversas formas de ação dos reservatórios de inibidores de corrosão descritos acima, como dano mecânico, variação de pH e reações de troca iônica.

**[0036]** Dentre os inventos referenciados, não há relatos da incorporação de inibidores durante o processo sol-gel de obtenção de sílica. Não há, também, estudos identificando a aplicabilidade, posteriormente, destes inibidores.

**[0037]** Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

### **Sumário da Invenção**

**[0038]** Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes do estado da técnica a partir da produção de reservatórios de inibidores de corrosão baseado no encapsulamento via processo sol-gel de compostos polifenólicos, como taninos e antocianinas, que permite a manutenção das características dos compostos polifenólicos para utilização em revestimento para proteção contra corrosão, capazes de reduzir ou retardar o

avanço da corrosão em superfícies metálicas nos quais se possa verificar seu efeito.

**[0039]** Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um processo de encapsulamento de compostos polifenólicos via sol-gel adicionando percussores de sílica a compostos polifenólicos; adicionando catalisadores; ocorrendo entre a faixa de temperatura de 10 a 70 °C; sob agitação e entre a faixa de tempo de 24 a 120 h..

**[0040]** Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um composto polifenólico encapsulados via sol-gel.

**[0041]** Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta um uso dos compostos polifenólicos encapsulados via sol-gel para aplicação em revestimentos de uma superfície metálica.

**[0042]** Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

#### **Breve Descrição das Figuras**

**[0043]** São apresentadas as seguintes figuras:

**[0044]** A figura 1 mostra o espectro de Bode de placas de AA2024 revestida com filmes sol-gel metriltrimetoxisilano/tetraetilortosilicato contendo ou não compostos polifenólicos encapsulados via processo sol-gel com rota ácida.

**[0045]** A figura 2 mostra o espectro de Bode de placas de AA2024 revestida com filmes sol-gel metriltrimetoxisilano/tetraetilortosilicato contendo ou não compostos polifenólicos encapsulados via processo sol-gel com rota básica.

**[0046]** A figura 3 mostra o espectro de Bode de placas de AA2024 revestida com filmes sol-gel metriltrimetoxisilano/tetraetilortosilicato contendo ou não compostos polifenólicos encapsulados via processo sol-gel com silicato.

**[0047]** A figura 4 mostra o espectro de Bode de placas de AA2024 revestida com filmes sol-gel metriltrimetóxisilano/tetraetilortosilicato contendo ou não compostos polifenólicos encapsulados via processo sol-gel com silicato.

**[0048]** A figura 5 mostra o espectro de Bode de placas de AA2024 revestida com filmes sol-gel metriltrimetóxisilano/tetraetilortosilicato contendo ou não

compostos polifenólicos encapsulados via processo sol-gel com rota ácida.

**[0049]** Em todas as figuras descritas acima, os dados permitem verificar um maior valor de módulo de impedância total para as placas com compostos polifenólicos encapsulados via processo sol-gel, evidenciando sua ação na proteção contra a corrosão da liga de alumínio.

### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[0050]** A presente invenção revela o processo de preparação de reservatórios de inibidores de corrosão que consiste de compostos polifenólicos e misturas de compostos polifenólicos, encapsulados via método sol-gel, a partir de precursores de sílica em temperatura ambiente e secagem em estufa, na faixa de temperatura entre 30 a 90°C). Além disso, a incorporação destes reservatórios em revestimentos para proteção contra corrosão de superfícies metálicas é relatada.

**[0051]** Frente à ocorrência de dano mecânico, a corrosão pode estar num estágio avançado de modo que a liberação do inibidor a partir da cápsula rompida é ineficiente para atenuar a corrosão da superfície metálica.

**[0052]** Frente às características intrínsecas dos materiais de troca iônica, como argilas e zeólitas, que permitem que uma pequena quantidade de inibidor catiônico ou aniônico seja incorporada na sua estrutura, para assegurar a prolongada proteção contra a corrosão, são necessárias disponibilidade e liberação de espécies inibidoras durante todo o tempo de exposição a um ambiente agressivo. Desta forma, para compensar o baixo teor de inibidor na estrutura dos materiais de troca iônica, uma grande quantidade destes materiais tem de ser incorporado nos revestimentos, o que algumas vezes conduz a propriedades físicas deficientes e, portanto, uma redução da proteção contra a corrosão.

**[0053]** Frente os reservatórios ativados por variação de pH, mais especificamente o uso de polieletrólitos, envolve uma implementação industrial complexa e onerosa, sendo restrita a escala de laboratório.

**[0054]** Na presente invenção, os géis de sílica foram preparados a partir da hidrólise de precursores de sílica empregando um ácido ou base como catalisadores, e compostos polifenólicos naturais em solução. Os volumes utilizados de cada reagente seguiram proporção estequiométrica entre o precursor de sílica e catalisador.

**[0055]** Na presente invenção, após a caracterização dos compostos polifenólicos encapsulados, esses foram incorporados em diferentes soluções sol-gel de alcóxidos de silício e/ou tintas de modo a produzir, a partir destes sistemas, revestimentos sobre a superfície metálica.

**[0056]** Assim, os reservatórios de inibidores de corrosão, compostos polifenólicos da presente invenção são preparados através da reação de sol-gel hidrolítico em meio ácido ou básico a partir de precursores de sílica e de soluções de compostos polifenólicos ou composto polifenólicos na forma sólida.

**[0057]** Esta invenção torna possível a produção de reservatórios de inibidores de corrosão baseado no encapsulamento via processo sol-gel de compostos polifenólicos, permitindo a manutenção das características dos compostos polifenólicos para utilização em revestimento para proteção contra corrosão, capazes de reduzir ou retardar o avanço da corrosão em superfícies metálicas nos quais se possa verificar seu efeito.

**[0058]** Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um processo de encapsulamento de compostos polifenólicos via sol-gel adicionando precursores de sílica a compostos polifenólicos; adicionando catalisadores; ocorrendo entre a faixa de temperatura de 10 a 70 °C; sob agitação e entre a faixa de tempo de 24 a 120 h.

**[0059]** Em uma concretização do processo de encapsulamento de compostos polifenólicos via sol-gel, é utilizado 1,00 g de tanino de acácia negra como composto polifenólico; 10 mL de TEOS como precursor de sílica; 8,6 mL de HCl 0,4 M como catalisador ácido; à temperatura ambiente; sob agitação mecânica ou magnética; com tempo médio de gelificação de 48 h.

**[0060]** Em uma concretização do processo de encapsulamento de compostos

polifenólicos via sol-gel é utilizado 1,00 g de tanino de acácia negra como composto polifenólico; 10 mL de TEOS como percussor de sílica; 5 mL de NaOH 0,2 M como catalisador básico; à temperatura ambiente; com agitação mecânica; com gelificação entre a faixa de tempo de 24 a 48 h.

**[0061]** Em uma concretização do processo de encapsulamento de compostos polifenólicos via sol-gel é utilizado 10 mL de silicato de sódio 100 g L<sup>-1</sup> e tanino de acácia negra em peso 1,00 g como compostos polifenólicos; 5 mL de HCl 0,4 M como catalisador ácido; à temperatura de 50°C; sob agitação mecânica; com gelificação entre a faixa de tempo de 48 a 120 h.

**[0062]** Em uma concretização do processo sol-gel para obtenção de compostos polifenólicos via sol-gel, é utilizado 10 mL de solução de silicato de sódio 100 g L<sup>-1</sup> e tanino em pó 1,00 g como compostos polifenólicos; 5 mL de HCl 0,05 M como catalisador ácido; com uma etapa adicional de adição do aditivo KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 0,2 M; à temperatura de 50°C; sob agitação mecânica; com gelificação entre a faixa de tempo de 48 a 120 h; com uma etapa adicional de lavagem com água.

**[0063]** Em uma concretização do processo sol-gel para obtenção de compostos polifenólicos via sol-gel, é utilizado extrato natural na concentração 20% em massa de antocianina extraída da uva como composto polifenólico; 10 mL de TEOS como percussor de sílica; 8,6 mL de HCl 0,2 M como catalisador ácido; à temperatura ambiente; sob agitação mecânica; com tempo médio de 48 h de gelificação.

**[0064]** Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um composto polifenólico encapsulados via sol-gel.

**[0065]** Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta um uso dos compostos polifenólicos encapsulados via sol-gel para aplicação em revestimentos de uma superfície metálica.

**[0066]** Na presente invenção, entende-se por:

**[0067]** Proteção contra corrosão: como aqui usado, o termo proteção contra corrosão refere-se à ação de retardar a velocidade do processo de corrosão metálica. A proteção contra corrosão pode ser obtida com a adição de inibidores

de corrosão no meio no qual o metal está exposto e/ou recobrimento da superfície metálica por revestimentos como camadas de conversão, filmes sol-gel e pinturas.

**[0068]** Liga metálica: como aqui usado, o termo liga metálica refere-se ao resultado da introdução de impurezas ou elementos químicos distintos na produção de metais para melhorar alguma propriedade do metal base. Desta forma, uma liga metálica é um sistema de multicomponentes.

**[0069]** Processo sol-gel: como aqui usado, o termo processo sol-gel refere-se a um processo que consiste de duas etapas principais: (1) hidrólise e (2) condensação podendo ser catalisado por ácido ou base. No processo sol-gel, os compostos de partida (precursores) são alcóxicos metálicos ou sais inorgânicos. Na presente invenção, os precursores utilizados são à base de silício sendo obtida sílica como produto final. Durante a hidrólise, os grupos hidrolisáveis dos precursores de sílica reagem com a água, sendo formados os grupos silanóis (Si-OH). Além dos grupos hidrolisáveis, o silício pode estar ligado a grupamento orgânico, como vinil, amino, octadecil, por exemplo. Subsequentemente, há a etapa de condensação, formação de ligação siloxano (Si-O-Si), que envolve reações dos grupos silanóis entre si e com grupos alcóxidos (OR).

**[0070]** Xerogel: como aqui usado, o termo xerogel refere-se a um sólido obtido a partir da secagem, abaixo da pressão e temperatura crítica do solvente, de um gel. Possui elevada porosidade, sendo que a transição de gel para xerogel envolve uma redução de volume.

**[0071]** Gel: como aqui usado, o termo gel refere-se a um termo aplicado a sistemas compostos por um esqueleto sólido contínuo, como as partículas coloidais ou polímeros contidos em uma fase líquida contínua.

**[0072]** A principal vantagem deste invento é a manutenção das características dos compostos polifenólicos para utilização em revestimento para proteção contra corrosão, capazes de reduzir ou retardar o avanço da corrosão em superfícies metálicas nos quais se possa verificar seu efeito.

**[0073]** Uma segunda vantagem da presente invenção é o fato dos reservatórios

de inibidores não necessitem de dano mecânico no revestimento para serem ativados.

**[0074]** Uma terceira vantagem da presente invenção observada nos reservatórios em relação às hidrotalcitas e hidróxidos de dupla camada utilizados como reservatórios no estado na técnica, é que o inibidor de corrosão não necessita ter carga negativa. Além disso, o inventor possibilita que uma maior quantidade de inibidor de corrosão seja carregado/encapsulado no reservatório.

**[0075]** Uma quarta vantagem observada na presente invenção é o fato de que não há necessidade de uma reação de troca para que o inibidor de corrosão permaneça retido interagindo com as argilas. Além disso, o inibidor não deve ter carga positiva.

**[0076]** Uma quinta vantagem observada na presente invenção é o diferencial dos reservatórios desta invenção em relação ao estado da técnica, onde o processo de produção envolve menos etapas em relação à formação de reservatórios com camadas de polieletrólitos e, além disso, a liberação do inibidor de corrosão não é dependente apenas de mudanças de pH na superfície metálica. Este mecanismo de variação do pH pode não ser efetivo em sistemas submetidos a condições hidrodinâmicas.

### **Exemplos**

**[0077]** Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar algumas das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

#### **Exemplo 1**

**[0078]** Foi feito o encapsulamento do composto polifenólico mediante uma reação sol-gel. A metodologia consistiu em dispersar 1,00 g de tanino de acácia negra em 5 mL de água deionizada e misturar sob agitação com 10 mL de TEOS por 10 min. Em seguida foram adicionados 8,6 mL de HCl 0,4 M. A reação foi conduzida à temperatura ambiente e sob agitação mecânica ou magnética, com tempo médio de gelificação de 48 h. Transcorrido esse tempo, o sólido foi moído, até o tamanho da partícula atingir a faixa de microns e, em seguida, seco em

estufa a 37°C.

**[0079]** Para fins de comprovação do efeito protetor contra a corrosão, o material produzido via rota ácida, foi incorporado em solução etanol-água metiltrimetóxisilano e tetraetilortosilicato. Placas de liga de alumínio 2024 foram lixadas com carbeto de silício e então lavadas com água deionizada. Após, foram tratadas quimicamente com solução de ácido acético e revestidas por método *dip-coating* nas soluções sol-gel na presença e ausência do material produzido via rota ácida. A figura 1 apresenta o Diagrama de Bode para a liga de alumínio AA2024 revestida com o filme sol-gel na ausência de reservatório após 24 h (□) e 7 dias (Δ) de imersão em 0,05 mol L<sup>-1</sup> de NaCl e revestida com o filme sol-gel na presença de reservatório após 24 h (□) e 7 dias (□) de imersão em 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

### **Exemplo 2**

**[0080]** Foi realizado o encapsulamento do composto polifenólico mediante uma reação sol-gel. A metodologia consistiu em dispersar 1 g de tanino de acácia negra em 5 mL de água deionizada sob agitação por 10 min e adicionado 10 mL de TEOS. Em seguida foi adicionado 5 mL do catalisador básico NaOH na concentração de 0,2 mol L<sup>-1</sup> e mantido sob agitação constante. A gelificação ocorreu em temperatura ambiente, em torno de 25°C, e sob agitação mecânica por um tempo que variou de 24 a 48 h. Transcorrido esse tempo, o sólido foi moído até o tamanho da partícula atingir a faixa de microns e em seguida seco em estufa a 37°C.

**[0081]** Para fins de comprovação do efeito protetor contra a corrosão, o material produzido via catálise básica, foi incorporado em solução etanol-água metiltrimetoxisilano e tetraetilortosilicato. Placas de liga de alumínio 2024 foram lixadas com carbeto de silício e então lavadas com água deionizada. Após, foram tratadas quimicamente com solução de ácido acético e revestidas por método *dip-coating* nas soluções sol-gel na presença e ausência do material produzido via rota básica. A figura 2 apresenta o Diagrama de Bode para a liga de alumínio AA2024 revestida com o filme sol-gel na ausência de reservatório após 24 h (□)

e 7 dias ( $\Delta$ ) de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl e revestida com o filme sol-gel na presença de reservatório após 24 h ( $\square$ ) e 7 dias ( $\square$ ) de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

### **Exemplo 3**

**[0082]** Foi realizado o encapsulamento do composto polifenólico mediante uma reação sol-gel realizada a partir da adição de 10 mL de solução de silicato de sódio ( $100 \text{ g L}^{-1}$ ) e tanino de acácia negra em pó (1,00 g) diluído em 5 mL de água deionizada e catalisada por 5 mL de solução de HCl nas concentrações de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . A reação é conduzida a  $50^\circ\text{C}$ , sob agitação mecânica e o tempo total da síntese variou entre 48 e 120 h até a gelificação total. Transcorrido esse tempo, o sólido foi moído até o tamanho da partícula atingir a faixa de microns, lavado com água e em seguida seco ao ar.

**[0083]** Para fins de comprovação do efeito protetor contra a corrosão o material via rota silicato, foi incorporado em solução etanol-água metiltrimetoxisilano e tetraetilortosilicato. Placas de liga de alumínio 2024 foram lixadas carbeto de silício e então lavadas com água deionizada. Após foram tratadas quimicamente com solução de ácido acético e revestidas por método *dip-coating* nas soluções sol-gel na presença e ausência do material produzido via rota ácida. A figura 3 apresenta o Diagrama de Bode para a liga de alumínio AA2024 revestida com o filme sol-gel na ausência de reservatório após 24 h ( $\square$ ) e 7 dias ( $\Delta$ ) de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl e revestida com o filme sol-gel na presença de reservatório após 24 h ( $\square$ ) e 7 dias ( $\square$ ) de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

### **Exemplo 4**

**[0084]** Foi realizado o encapsulamento do composto polifenólico mediante uma reação sol-gel realizada a partir da adição de 10 mL de solução de silicato de sódio ( $100 \text{ g L}^{-1}$ ) e tanino em pó (1,00 g) diluído em 5 mL de água deionizada e catalisada por 5 mL de solução de HCl na concentração de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida foi adicionado 20 mL de solução  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ . A reação é conduzida a  $50^\circ\text{C}$ , sob agitação mecânica e o tempo total da síntese variou entre 48 e 120 h até a gelificação total. Transcorrido esse tempo, o sólido foi moído

até o tamanho da partícula atingir a faixa de microns, lavado com água e em seguida seco ao ar.

**[0085]** Para fins de comprovação do efeito protetor contra a corrosão, o material via rota silicato, foi incorporado em solução etanol-água metiltrimetoxisilano e tetraetilortosilicato. Placas de liga de alumínio 2024 foram lixadas com carbetto de silício e então lavadas com água deionizada. Após foram tratadas quimicamente com solução de ácido acético e revestidas por método *dip-coating* nas soluções sol-gel na presença e ausência do material produzido via rota ácida. A figura 4 apresenta o Diagrama de Bode para a liga de alumínio AA2024 revestida com o filme sol-gel na ausência de reservatório após 24 h (□) e 7 dias (Δ) de imersão em 0,05 mol L<sup>-1</sup> de NaCl e revestida com o filme sol-gel na presença de reservatório após 24 h (□) e 7 dias (□) de imersão em 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

#### **Exemplo 5**

**[0086]** Foi realizado o encapsulamento do composto polifenólico mediante uma reação sol-gel. A metodologia foi dispersar extrato natural na concentração 20 % em massa de antocianina extraída da uva em 5 mL de água deionizada e misturar com 10 mL de TEOS por 10 min. Em seguida foram adicionados 8,6 mL de HCl 0,2 M. A reação é conduzida à temperatura ambiente e sob agitação mecânica com tempo médio de gelificação de 48 h. Transcorrido esse tempo, o sólido foi moído, até o tamanho da partícula atingir a faixa de microns e em seguida seco em estufa a 37°C.

**[0087]** Para fins de comprovação do efeito protetor contra a corrosão, o material via rota ácida, foi incorporado em solução etanol-água metiltrimetoxisilano e tetraetilortosilicato. Placas de liga de alumínio 2024 foram lixadas com carbetto de silício e então lavadas com água deionizada. Após foram tratadas quimicamente com solução de ácido acético e revestidas por método *dip-coating* nas soluções sol-gel na presença e ausência do material produzido via rota ácida. A figura 5 apresenta o Diagrama de Bode para a liga de alumínio AA2024 revestida com o filme sol-gel na ausência de reservatório após 24 h (□) e 7 dias (Δ) de imersão em 0,05 mol L<sup>-1</sup> de NaCl e revestida com o filme sol-gel na

presença de reservatório após 24 h () e 7 dias () de imersão em 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

### Reivindicações

1. Processo de encapsulamento de compostos polifenólicos via sol-gel, **caracterizado por** compreender

- adicionar percussores de sílica a compostos polifenólicos, e manter sob agitação,

- em seguida, adicionar-se catalisadores e manter a reação entre a faixa de temperatura de 10 a 70 °C sob agitação e entre a faixa de tempo de 24 a 120 h.

2. Processo de encapsulamento de compostos polifenólicos via sol-gel, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** composto polifenólico ser 1,00 g de tanino de acácia negra, pelo percussor de sílica ser 10 mL de TEOS, pelo catalisador ser 8,6 mL do HCl 0,4 M, pela reação ocorrer à temperatura ambiente, pela agitação ser mecânica ou magnética, durante 48 h.

3. Processo de encapsulamento de compostos polifenólicos via sol-gel, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** composto polifenólico ser 1,00 g de tanino de acácia negra, pelo percussor de sílica ser 10 mL de TEOS, pelo catalisador ser 5 mL de NaOH 0,2 M, pela reação ocorrer à temperatura ambiente, pela agitação ser mecânica, com uma faixa de tempo de 24 a 48 h.

4. Processo de encapsulamento de compostos polifenólicos via sol-gel, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** composto polifenólico ser 1,00 g de tanino de acácia negra, pelo percussor de sílica ser 10 mL de silicato de sódio 100 g L<sup>-1</sup>, pelo catalisador ser 5 mL de HCl 0,4 M, pela reação ocorrer à temperatura de 50°C, pela agitação ser mecânica; com uma faixa de tempo de 48 a 120 h.

5. Processo de encapsulamento de compostos polifenólicos via sol-gel, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** composto polifenólico ser 1,00 g de tanino em pó, pelo percussor de sílica ser 10 mL de solução de silicato de sódio 100 g L<sup>-1</sup>, pelo catalisador ser 5 mL de HCl 0,05 M, por compreender uma etapa adicional de adição de 20mL de biftalato de potássio 0,2 M, pela

reação ocorrer à temperatura de 50°C, pela agitação ser mecânica com uma faixa de tempo de 48 a 120 h e por compreender uma etapa adicional de lavagem com água.

6. Processo de encapsulamento de compostos polifenólicos via sol-gel, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** composto polifenólico ser um extrato natural na concentração 20% em massa de antocianina extraída da uva, pelo precursor de sílica ser 10 mL de TEOS, pelo catalisador ser 8,6 mL de HCl 0,2 M, pela reação ocorrer à temperatura ambiente, pela agitação ser mecânica, com uma faixa de tempo de 48 h.

7. Composto polifenólico encapsulado **caracterizado por** ser obtido conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

8. Uso do composto polifenólico encapsulado, conforme definido na reivindicação 7, **caracterizado por** ser para preparar uma composição para o revestimento de uma superfície metálica.

## FIGURAS

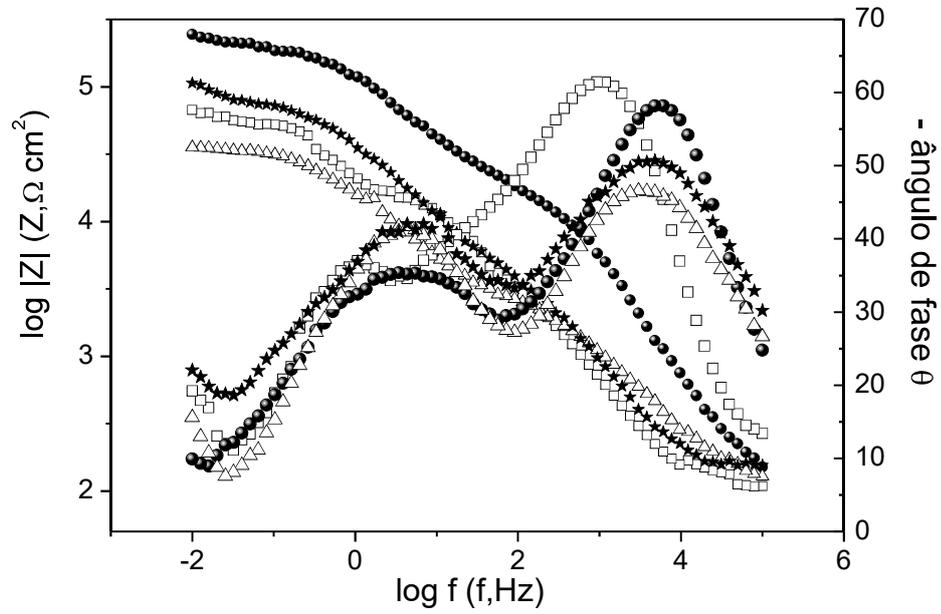


Figura 1

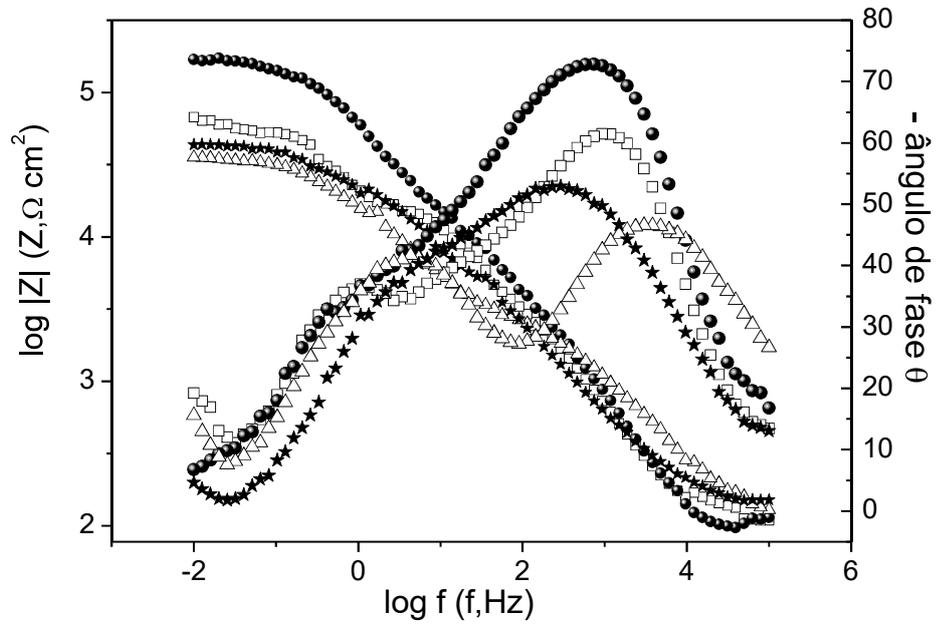


Figura 2

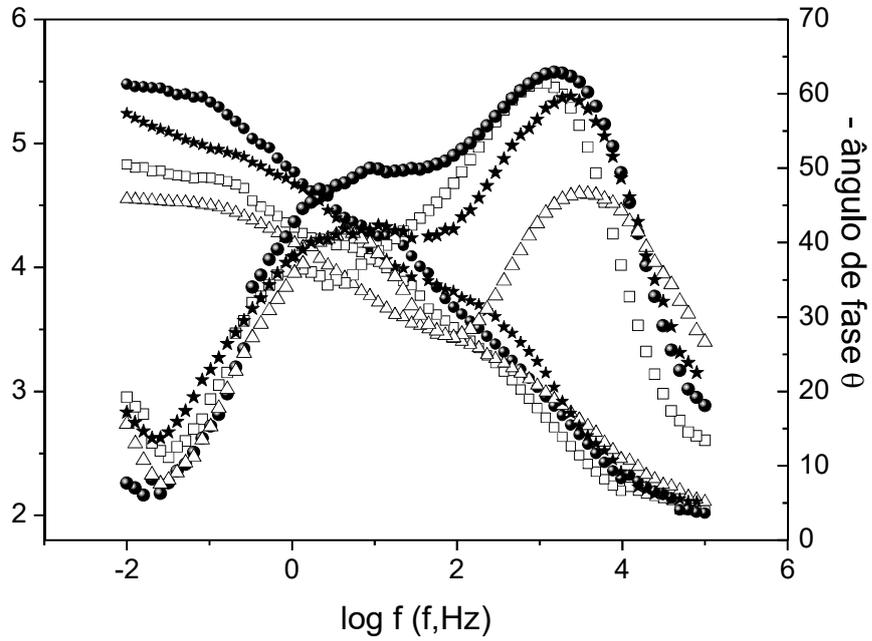


Figura 3

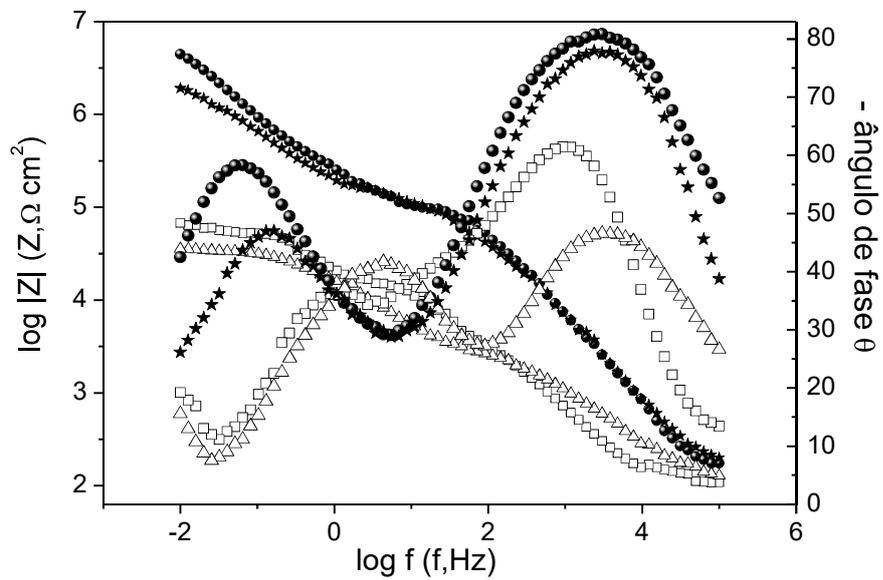


Figura 4

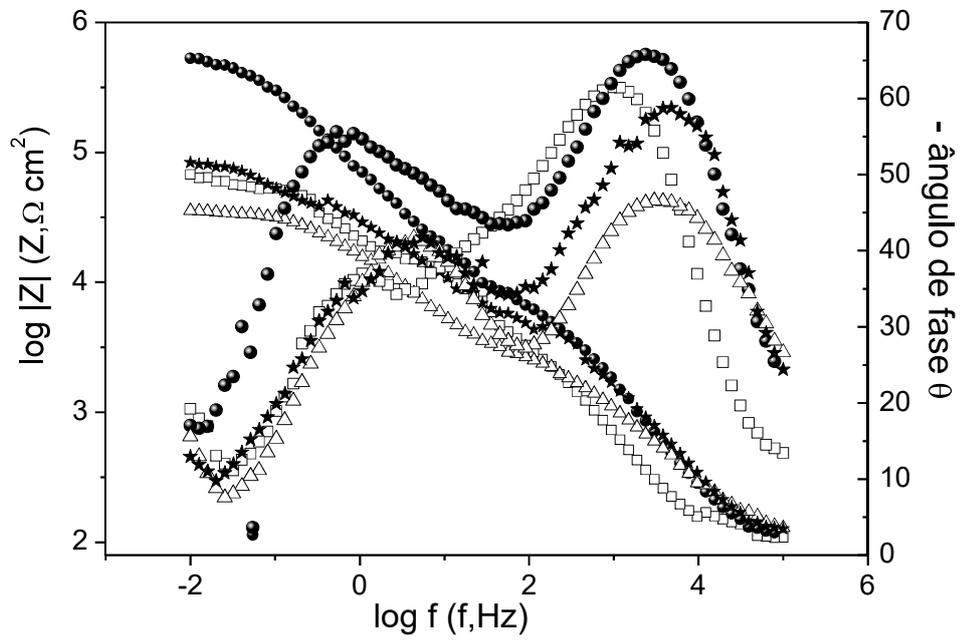


Figura 5

**Resumo****PROCESSO DE ENCAPSULAMENTO DE COMPOSTOS POLIFENÓLICOS VIA SOL-GEL, COMPOSTO POLIFENÓLICO ENCAPSULADO E USO DO COMPOSTO POLIFENÓLICO ENCAPSULADO**

A presente invenção descreve a produção de reservatórios de inibidores de corrosão baseado no encapsulamento via processo sol-gel de compostos polifenólicos, como taninos e antocianinas. Especificamente, a presente invenção compreende um processo de produção de reservatórios de inibidores de corrosão baseado no encapsulamento via processo sol-gel de compostos polifenólicos que permite a manutenção das características dos compostos polifenólicos, para utilização em revestimento para proteção contra corrosão, capazes de reduzir ou retardar o avanço da corrosão em superfícies metálicas nos quais se possa verificar seu efeito. A presente invenção se situa nos campos das Engenharias e Química.