REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102019018225-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102019018225-3

(22) Data do Depósito: 02/09/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 07/04/2020

(51) Classificação Internacional: C11D 17/04; C11D 3/386.

(52) Classificação CPC: C11D 17/044; C11D 3/38636.

(54) Título: MICROCÁPSULA: SENSOR DE MOLÉCULAS DE ÁGUA

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: RUA JOÃO NEGRÃO, 280 2° ANDAR, CURITIBA, PR, BRASIL(BR), 80010-200, Brasileira

(72) Inventor: FRANCYELLE CALEGARI; CLÁUDIA ELIANA BRUNO MARINO; BRUNO CAMPOS DA SILVA.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 02/09/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 01/08/2023

Assinado digitalmente por:
Alexandre Dantas Rodrigues
Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Microcápsula: sensor de moléculas de água

Campo da Invenção

[001].A presente invenção refere-se ao desenvolvimento de microcápsulas capazes de funcionar como um sensorá presença de água. Compostos detectáveis, de fonte natural ou sintética, como corantes e pigmentos, indicadores de corrosão e inibidores de corrosão, são armazenados na matriz polimérica encapsulantee liberados mediante um estímulo específico, que consiste no contato das cápsulas com moléculas de água.Quando o estímulo de liberação ocorre, os compostos armazenados são liberados e detectados, o que consequentemente indica a presença de água, informando sobre a deterioração do sistema de proteção baseado em revestimentos orgânicos.

[002].As cápsulas são obtidas a partir de polímeros naturais compreendendo polissacarídeos a base de celulose e seus derivados. A matriz encapsulante desta cápsula possui a propriedade de absorver moléculas de água, o que serve como um estímulo para liberação do composto armazenado no interior das cápsulas.

[003].O material encapsulado, compreendendo corantes e pigmentos, indicadores de corrosão e inibidores de corrosão, consistemem compostos que possam ser detectados devido à alguma propriedade físico-química por técnicas analíticas ou visualmente. Por exemplo, compostos como pigmentos e corantes, ao serem liberados do interior das microcápsulas, resultam em uma mudança de coloração. Compostos eletroativos, podem ser detectados por meio de sensores eletroquímicos, não se limitando aos exemplos citados.

[004].Afuncionalidade das cápsulas descritas tem origem na capacidade de armazenar diferentes tipos de compostos detectáveis,

sintéticos ou naturais, no núcleo e liberá-los apenas por hidratação, com o escopo de obter um aditivo para ser utilizado em sistemas de revestimentos orgânicos, os quais degradam-secom a entrada de água na matriz polimérica do revestimento, mesmo que em pequenas quantidades, e ocasionam na corrosão de substratos metálicos.Desta forma, a presente invenção forneceum método sensível de se identificar a presença de água e com isso, a possibilidade de reparar, substituir ou simplesmente informar a condição de sistemas de proteção, como os sistemas utilizados na indústria petroquímica, automotiva e de construção civil, para que medidas preventivas sejam realizadas.

Fundamentos da Invenção e Descrição do Estado da Técnica

[005].A corrosão é um processo natural que pode ser definido como a deterioração de um material por consequência da sua reação com o meio ambiente. Esse processo provoca alterações indesejáveis em materiais, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais. Os mecanismos que envolvem a corrosão metálica podem ser reunidos em quatro grupos: corrosão em meios aquosos (90%), oxidação e corrosão a quente (8%), corrosão em meios orgânicos (1,8%) e corrosão por metais líquidos (0,2%). A corrosão em meios aquosos é a mais frequente, visto que a maioria dos processos corrosivos envolve a reação do metal com o meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. Inclusive a corrosão atmosférica é classificada como corrosão em meios aquosos, pois ocorre a partir da condensação da umidade na superfície do metal [Fontana, M. G. (2005). Corrosionengineering, Tata McGraw-Hill Education.].

[006].Os gastos mundiais direcionados à corrosão de metais e ligas metálicas (materiais, equipamentos e serviços envolvidos com a reparação, manutenção e substituição) são de aproximadamente US$ 4 trilhões, ou seja, cerca de 4% do valor total do Produto Interno Bruto

(PIB) mundial. Sob uma perspectiva mais agravante, este valor estimado não inclui os danos irreparáveis provocados ao meio ambiente, desperdício de recursos, perda de produção ou danos pessoais resultantes dos processos de corrosão [Gurrappa, I. and I. V. S. Yashwanth (2015). Chapter 2 - The Importance of Corrosion and the Necessity of Applying Intelligent Coatings for Its Control. Intelligent Coatings for Corrosion Control. A. Tiwari, J. Rawlins and L. H. Hihara. Boston, Butterworth-Heinemann: 17-58.]. Segundo a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), no Brasil, estima-se que as perdas econômicas diretas e indiretas provocadas pelos processos de corrosão, nas mais diversas áreas, totalizam aproximadamente US$ 10 bilhões ao ano.

[007].O uso de revestimentos orgânicos, como as tintas, é um método utilizado para a proteção de substratos metálicos contra a corrosão.Uma ampla variedade de estruturas de engenharia é protegida por este tipo de revestimento, de carros a aviões, de fábricas de produtos químicos a equipamentos domésticos. A principal função de um revestimento orgânico é proporcionar uma barreira física contra espécies corrosivas (água, íons cloreto, gás oxigênio dissolvido), protegendo assim a superfície metálica.Entretanto, os revestimentos orgânicos estão sujeitos à formação de poros, degradação e ao stress mecânico ocasionados por intempéries e uso ao longo do tempo. A maioria dos defeitos frequentemente gerados, mesmo quando em escala micrométrica (poros e microfissuras), já são suficientes para induzir a atividade corrosiva do substrato metálico adjacente [Lyon, S. B. et al. (2017), 'Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know', Progress in Organic Coatings, 102, 2-7.]. Nesse sentido, revestimentos orgânicos são combinados a inibidores de corrosão a partir da adição direta do inibidor à formulação de revestimentos. Todavia, essa simples mistura pode gerar alguns inconvenientes, como a lixiviação do composto

inibidor para o meio ambiente ou ainda, a ocorrência de reações entre o inibidor e os componentes da tinta, o que pode promover o enfraquecimento das propriedades de barreira física do sistema de revestimento e desativação completa do inibidor. Para evitar os problemas mencionados, inibidores de corrosão são utilizados em revestimentos orgânicos no interior de nano/microrreservatórios. O uso de microrreservatórios permite a liberação controlada doinibidor de corrosão encapsulado, os mecanismos de liberaçãobaseiam-seprincipalmente no rompimento do reservatório (força mecânica) ou na variação de pH do meio devido ao início do processo corrosivo do substrato metálico, preferencialmente pH de caráter alcalino [Ulaeto, Sarah B. et al. (2017), 'Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional characteristics', Progress in Organic Coatings, 111, 294-314.].Outra abordagem descrita para armazenar um inibidor de corrosão se baseia no uso de hidróxidos duplo lamelares (HDL) (WO/2013/021368), que liberam o composto encapsulado a partir de um mecanismo de troca iônica com espécies agressivas, como por exemplo, íons cloreto são aprisionados para que a liberação do inibidor ocorra.A grande limitação desses sistemas advém da dependência em mecanismos que não detectam a entrada de água pelos poros e outros defeitos no revestimento, e a liberação do inibidor só ocorrequando a corrosão do substrato se inicia ou quando uma força mecânica atua sobre o revestimento. No caso do HDL,é necessário aindaa presença deum composto específico para que se ocorra a troca iônica.

[008].A deterioração de sistemas de proteção baseados em revestimentos orgânicos se inicia a partir da permeação de água através dos poros ou microfissuras que se formam na matriz polimérica, os quais são provocados ao longo do tempo e com a exposição às intempéries. Assim, a presença de microcápsulas dispersas na matriz de sistemas de barreira, que liberam os compostos encapsulados apenas

na presença de moléculas de água, detectam a presença de água e, por conta disso, também detectam a degradação do sistema de proteção, já que omaterial encapsulado, compreendendo corantes e pigmentos, indicadores de corrosão e inibidores de corrosão, consistemem compostos que possam ser detectados visualmente ou por alguma técnica analítica qualitativa.

[009].Na invenção registrada pela patente de Nº AU8174491 (A), microcápsulas a base de diferentes polissacarídeos foram obtidas para conter compostos ativos de interesse alimentício, cosmético, farmacêutico para assegurar a estabilidade de tais compostos em diferentes meios. [Polysaccharidearticlesand uses therefor, AU8174491 (A); 1992].

[010].Na patente nº US5562924 (A), microcápsulas ou microesferas reticuladas com agentes reticulantes, de origem natural ou sintética, foram preparadas a partir de polissacarídeos e desenvolvidas para conter compostos ativos de interesse alimentício, cosmético ou farmacêutico para evitar a degradação dos compostos encapsulados por meio de reações de oxidação com o ambiente circundante, o que é diferente do que a solicitante requer nesse pedido de patente. [Polysaccharide wall microcapsules containing primary alcohol functions and compositions containing same; US5562924 (A); 1996].

[011].A patente US2006228422 (A1) descreve uma invenção que compreende em microcápsulas preparadas com duas camadas de polissacárido (alginato e quitosana), com a capacidade de se manter estáveis em meio ácido e liberar substâncias biologicamente ativas somente em condições intestinais. [Polysaccharide double-layer microcapsules as carriers for biologically active substance oral administration; US2006228422 (A1); 2006].

[012].A patente de número WO2017220836 (A1), descreve a invenção de microcápsulas porosas de resina, de origem natural, como a resina de colófonia, contendo ao menos um inibidor de corrosão. De acordo com os inventores, a liberação do inibidor encapsulado ocorre através dos poros presentes nas microcápsulas e, por conta desse mecanismo de liberação, são adequadasprincipalmente para a proteção contra a corrosão de armaduras de concreto. [Microcapsulescomprisingcorrosioninhibitors; WO2017220836 (A1); 2017].

[013].Na patente registrada CN109701463 (A), descreve um método de preparação de microcápsulas sensíveis a temperaturacontendo um óleo adequado para a autorreparação de revestimentos orgânicos. Segundo os autores, são solubilizados no óleo com propriedades de auto-cura, um inibidor de corrosão e um corante fluorescente, tornando a microcápsula um aditivo para ser incorporado em sistemas de proteção contra a corrosão de substratos metálicos. [Preparation method of dual-responsive programmable release microcapsules; CN109701463 (A); 2019].

[014].Na invenção registrada pela patente de número US2010305234 (A1), microcápsulas contendo um núcleo hidrofóbico são descritas para serem utilizadas como aditivos em sistemas anticorrosivos para proteção de substratos metálicos, como as tintas. Sobre o material de núcleo, segundo os autores, materiais como corantes, inibidores de corrosão, compostos formadores de filme, agentes de cura, podem estar dispersos ou solubilizados em um composto hidrofóbico. O mecanismo de liberação do material de núcleo ocorre em meios com pH de caráter alcalino, condição de pH que pode ser gerada pelo processo de corrosão do substrato metálico, o que é diferente do que a solicitante requer nesse pedido de patente. [Hydrophobic-Core MicrocapsulesandtheirFormation; US2010305234 (A1); 2010].

[015].Na patente Nº WO2017003272 (A1), microcápsulas de gelatina contendo inibidores de corrosão de caráter hidrofóbico foram aplicadas como aditivos em sistemas de revestimentos metálicos a base de níquel para conferir melhor eficiência na proteção anticorrosiva de substratos de aço.[Method for producing gelatin microcapsules for protective coatings; WO2017003272 (A1); 2017].

[016].No artigo DOI 10.1039/C3TA13389C, microcápsulas a base de diisocianato de isoforona foram desenvolvidas. Segundo os autores, quando a microcápsula entra em contato com moléculas de água, uma reação de polimerização se inicia resultando na cura de defeitos provocados em revestimentos a base de uma resina alquídica, o que é diferente do que a solicitante requer nesse pedido de patente. [Wang, W. et al., 'Self-healing mechanisms of water triggered smart coating in seawater', Journal of materials chemistry A, 2 (6), 1914-21; 2014].

[017].Na invenção de Nº DE102012216190 (A1), microcápsulas compreendendo um material de invólucro que consiste em uma parede celular e/ou uma membrana celular, preparada a partir de corantes, inibidores de corrosão, catalisadores,substâncias antimicrobianas, entre outras substâncias, para aplicação em sistemas de proteção baseados em revestimentos e tinta. Segundo os autores da invenção, as microcápsulas servem para melhorar a resistência a corrosão de substratos metálicos. [Composite e.g. fiber composite materials or composite coatings e.g. paint coatings, useful in a component, comprises a matrix material, and microcapsules comprising a shell material consisting of a cell wall and/or a cell membrane; DE102012216190 (A1); 2014].

[018].Na patente WO2015061522, microcápsulas contendo ao menos um agente de auto cura e ao menos um inibidor de corrosão são descritas para melhorar a durabilidade de substratos metálicos

protegidos comdiferentes tipos de revestimentos. O mecanismo de liberação dos compostos encapsulados é baseado no dano (ruptura) das microcápsulas.[Self-healing agentformulationscontainingliquidcorrosioninhibitors; WO/2015/061522; 2017].

[019].Em trabalhos anteriores, como na patente número EA003934 (B1), foi possível verificar microcápsulas a base de aminoplásticos com mecanismo de liberação desencadeado por meios com pH alcalino. As microcápsulas descritas foram desenvolvidas para conter pesticidas. [Base-triggered release microcapsules; EA003934 (B1); 2001].

[020].Em outra patente de invenção, microcápsulas a base de poliuréia para conter pesticidas foram descritas. Segundo os inventores, a exposição das microcápsulas em condições ácidas resulta na liberação do composto ou compostos encapsulados, o que é diferente do que a solicitante requer nesse pedido de patente. [Acid-triggered release microcapsules; EA200100190 (A1); 2001].

Descrição da abordagem do problema técnico

[021].Os fenômenos de corrosão que levam a degradação de substratos metálicos protegidos com revestimentos orgânicos sãoocasionados pelo enfraquecimento ou falha das propriedades de barreira do revestimento, que permitem o contato do substratocom o meio de exposição. Ou seja, antes da corrosão do substrato metálico, ocorre a degradação das propriedades de barreira do revestimento. Com a entrada de água no sistema de barreira, podendo esta estar acompanhada de outras espécies agressivas, é necessário que em algum momento da vida útil dometal revestido, alguma intervenção seja realizada com o objetivo de reparar, substituir ou simplesmente

informar a condição do sistema, para que medidas preventivas sejam realizadas.

[022].A presente invenção diz respeito a uma cápsula capaz de reter um ou mais compostos, sintéticos ou naturais, como corantes e pigmentos, indicadores de corrosão e inibidores de corrosão, e promover a liberaçãodesses compostos de forma controlada somente a partir do contato com moléculas de água. Apóso contato das cápsulas com algum meio aquoso, este novo sistema libera o composto armazenado, o qual poderá ser detectado de forma visual (no caso do encapsulamento de corante e pigmentos) ou mediante alguma técnica analítica.

[023].A partir do material encapsulante escolhido, polímeros naturais compreendendo polissacarídeos a base de celulose e seus derivados, é possível obter uma cápsula inovadora, capaz de conter, proteger e liberar controladamente algum composto de interesse, como corantes e pigmentos, indicadores de corrosão e inibidores de corrosão, desencadeado pela simples presença de moléculas água, composto nocivo as propriedades de barreira de revestimentos orgânicos.

[024].As soluções existentes nesta área, as quais demonstram cápsulas para a liberação de compostos ativos, utilizam microrreservatórios com mecanismos de liberação baseados principalmenteem mudanças de pH ocasionadas pelos processos de corrosão do substrato metálico, na fissura das microcápsulas por uma força mecânica, em mecanismos de troca iônica, entre outros, e, por conta disso, não podem ser considerados microcápsulas, ou micropartículas, que detectam a entrada ou a presença de água nos sistemas de proteção. Desta forma,a presente invenção possibilita o desenvolvimento de um aditivo pararevestimentos orgânicos, no

formato de um microrreservatório capaz de liberar controladamente um composto detectável por hidratação, informando sobre a degradação do revestimento e possibilitando que os usuários possam tomar medidas cabíveis para evitar a corrosão de substratos metálicos.

[025].Portanto, um grande diferencial deste sistema inovador é a capacidade de liberar o composto armazenado no interior das cápsulas a partir da presença de moléculas de água, composto associado a degradação de revestimentos orgânicos. Esta propriedade permite que o microrreservatório seja utilizado como um sensor, pois caracteriza a presença de água no sistema, de forma qualitativa, fornecendo aos usuários a possibilidade de alguma intervenção que busque recuperar ou até mesmo substituir sistemas de pinturas baseados em revestimentos orgânicos e substratos metálicos comprometidos por processos de corrosão.

[026].Outra grande vantagem da presente invençãoé a possibilidade de utilização de polímeros de origem natural preparados a partir de resíduos provenientes da agroindústria, como a palha de milho, casca de arroz, palha de trigo, bagaço de cana, entre outros. Além disso, o próprio processo de obtenção das cápsulas possuibaixo impacto ambiental, por se tratar de um sistema aquoso sem o uso de solventes tóxicos e nocivos ao meio ambiente.

Descrição detalhada da Invenção

[027].As microcápsulas sensores de água para aplicação em sistemas que se deteriorem ou se degradem na presença de moléculas de água, são constituídas por umamatriz encapsulante polimérica natural.O material encapsulado é formado por um ou mais compostos, de origem natural ou sintética, detectáveis visualmente ou por alguma técnica analítica de detecção.

[028].A síntese das microcápsulas ocorreu a partir da técnica de *spray drying*. A etapa inicial consiste no preparo de uma solução contendo o polissacarídeo a base de celulose, de origem natural, com concentração preferencialmente igual a 50% (m/m), o composto detectável, de origem natural ou sintética, com concentração preferencialmente igual ou inferior a 40% (m/m), podendo conterum agente formador de filme, com concentração preferencialmente igual ou inferior a 10% (m/m), não se limitando a essas concentrações. Em seguida, a solução preparada é atomizada em um equipamento *spray dryier*, em escala laboratorial ou industrial, utilizando ar atmosférico como ar de secagem.

[029].O exemplo a seguir visa ilustrar a concretização da invenção aqui descrita. Deve-se levar em conta que o exemplo é apenas ilustrativo e não limita a invenção.

Exemplo

[030].Primeiramente, uma solução aquosa de carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na) 5% (m/m) foi preparada sob agitação magnética constante por 24 horas. Também sob agitação magnética, foram preparadas as soluções etanólica de benzotriazol(BTA) (5% m/m) e aquosa de PVA (5% m/m), sendo esta última preparada a 90°C. Em seguida, quantidades adequadas das soluções previamente preparadas foram misturadas com o auxílio de um agitador magnético, buscou-se uma concentração de 50%, 40% e 10% de CMC-Na, BTA e PVA, respectivamente.

[031].O processo de microencapsulação por spray drying foi conduzido em escala laboratorial a partir de um mini-*spraydryer*, utilizando ar atmosférico como ar de secagem. Os parâmetros experimentais utilizados no equipamento de *spray dryier* foram:

potência do aspirador de 100%, fluxo da bomba peristáltica de 2,5 mL min^{-1}, fluxo do ar de secagem 440 L h^{-1} e temperatura de entrada do ar comprimido de 170°C.As cápsulas formadas foram coletadas do coletor de amostra acoplado ao equipamento (*spray dryier*) (imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 1).

[032].As cápsulas obtidas apresentam uma matriz encapsulante de CMC-Na,na qual o BTA encontra-se disperso molecularmente. A composição química da cápsula foi caracterizada pela técnica espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), o que pôde comprovar o encapsulamento do inibidor de corrosão benzotriazol. Quando a cápsula obtida entra em contato com moléculas de água, a liberação do BTA encapsulado ocorre (esquema representado na Figura 2 e imagens de microscopia eletrônica de transmissão apresentada na Figura 3).

[033].As cápsulas do presente exemplo foram utilizadas como um aditivo na formulação de um revestimento orgânico a base de resina epoxídica. Amostras de aço carbono AISI 1020 foram revestidas com o revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas e então, essas amostras foram expostas a um meio agressivo (solução de NaCl 50 mmol L^{-1}) e avaliadas segundo a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A detecção do composto benzotriazol pela técnica de EIE pode ser utilizada para detectar também a entrada de água no revestimento orgânico. Isso é possível pois a liberação do inibidor do interior das cápsulas só ocorre a partir do contato com algum meio aquoso(o sinal impedimétrico detectado a partir da técnica de impedância eletroquímica, a partir da liberação do inibidor encapsulado, é apresentado na Figura 4).

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[034].Figura 1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da microcápsula de carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na) e poli (vinil álcool) (PVA) contendo benzotriazol, descrita no exemplo 1.

[035].Figura 2: Desenho esquemático demonstrando a liberação do material encapsulado benzotriazol (BTA) do interior da matriz polimérica encapsulante de carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na) e poli (vinil álcool) (PVA) desencadeado pelo contato com moléculas de água (hidratação), descrito no exemplo 1.

[036].Figura 3: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da microcápsula de carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na) e poli (vinil álcool) (PVA) contendo benzotriazol antes (a) e depois (b) de entrar em contato com moléculas de água,caracterizando a matriz encapsulante matricial antes (a) e depois (b) da sua hidratação, estímulo para a liberação do material encapsulado, descrita no exemplo 1.

[037].Figura 4:Espectros no infravermelho obtidos para a carboximetilcelulose de sódio (a), microcápsulas de carboximetilcelulose (b), microcápsulas de carboximetilcelulose contendo benzotriazol (c) ebenzotriazol (d).Conforme observado no espectro referente a carboximetilcelulose (a), na região considerada a impressão digital do biopolímero, duas bandas em 1415 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos carboxilato de sódio. As bandas de absorção entre 1000 e 1200 cm^{-1}, foram correlacionadas com o alongamento –C–O– presente no esqueleto do polissacarídeo. Adicionalmente, as bandas presentes em 3400 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} correspondem aos estiramentos O–H (grupos

hidroxila) e C–H. Todas as bandas relevantes que caracterizam a presença de carboximetilcelulose estão presentes nos espectros das cápsulas de carboximetilcelulose sem (b) e com benzotriazol (c). Além disso, duas bandas específicas do Benzotriazol podem ser observadas somente no espectro da microcápsula que contém o inibidor de corrosão. A primeira em 750 cm^{-1}, associada às vibrações entre átomos de carbono sp^2 e hidrogênio (=C–H) do anel aromático. A segunda, localizada em 1200 cm^{-1}, caracteriza a presença da vibração da ligação – NN– do anel triazólico. Segundo as análises de composição química, pode-se considerar que o inibidor de corrosão BTA foi efetivamente encapsulado nas microcápsulas do tipo matricial de carboximetilcelulose [Li, Z., Y. Wang, Y. Pei, W. Xiong, W. Xu, B. Li and J. Li (2017). "Effect of substitution degree on carboxymethylcellulose interaction with lysozyme." Food Hydrocolloids 62: 222-229.;Chang, P. R., J. Yu, X. Ma and D. P. Anderson (2011). "Polysaccharides as stabilizers for the synthesis of magnetic nanoparticles." Carbohydrate Polymers 83(2): 640-644.; Mennucci, M. M., E. P. Banczek, P. R. P. Rodrigues and I. Costa (2009). "Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution." Cementand Concrete Composites 31(6): 418-424.].

[038].Figura 5: Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidas para as amostras de aço carbono AISI 1020 revestidas com o revestimento epoxídico comercial padrão (a) e o revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de carboximetilcelulose contendo o inibidor de corrosão benzotriazol(b) após 1 h de imersão em solução de NaCl50 mmol L^{-1}. A área exposta das amostras de aço revestidas a solução descrita foi de 3,14 cm^2. As medidas foram obtidas em potencial de circuito aberto com aplicação de perturbação de 10 mVem uma faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz com o auxílio de um eletrodo de referência ECS (eletrodo de

calomelano saturado – $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}$)e de um contra eletrodo de platina (área 30 mm^2). Por esta figura, verifica-se que após 1 h de imersão, o aço carbonocom revestimento padrão (a) apresenta uma resistência à polarização (R_P) de apenas 17,3 $k\Omega.cm^2$. O revestimento aditivado com as microcápsulas possuium valor de resistência à polarização superior, de 127,0 $k\Omega.cm^2$. Esse resultado demonstra a detecção do BTA, que indica a entrada de água no sistema de revestimento, visto que o benzotriazol só é liberado quando moléculas de água permeiam a matriz orgânica do revestimento e entram em contato com as cápsulas. Além disso, estrategicamente, enquanto medidas cabíveis não são realizadas para o reparo ou substituição do revestimento e/ou do substrato, o inibidor liberado retarda o processo de corrosão do aço.

REIVINDICAÇÕES

[001]. Microcápsula: sensor de moléculas de água, **caracterizada por** armazenar na matriz encapsulante, compostos, de origem natural ou sintética, como corantes e pigmentos, indicadores de corrosão e inibidores de corrosão, os quais são liberados somente a partir de um estímulo específico, que consiste no contato das cápsulas com moléculas de água.

[002]. Microcápsula: sensor de moléculas de água, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pela** escolha do material encapsulante, compreendendo polissacarídeos a base de celulose e seus derivados, que possuem a propriedade de absorver moléculas de água, o que serve como um estímulo para liberação do composto armazenado no interior das cápsulas que serão utilizados para indicar a presença de água em sistemas de revestimentos orgânicos.

[003]. Microcápsula: sensor de moléculas de água, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizadas por** armazenar compostos, de origem natural ou sintética, compreendendo corantes e pigmentos, indicadores de corrosão e inibidores de corrosão, que possam ser detectados devido à alguma propriedade físico-química por técnicas analíticas ou visualmente, que consequentemente indicam a presença de água em sistemas de revestimento orgânicos.

[004].Microcápsula: sensor de moléculas de água, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** liberar os compostos encapsulados segundo um mecanismo de liberação por hidratação, compreendendo qualquer meio que contenha água.

[005].Microcápsula: sensor de moléculas de água, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada por** detectar a presença de água em revestimentos orgânicos, informando sobre a degradação e o enfraquecimento das propriedades de barreira do sistema de proteção.

[006].Microcápsula: sensor de moléculas de água, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada pela** detecção dos compostos armazenados, resultando em um sensor de água, pois indica a presença de água no sistema de forma qualitativa.

[007].Microcápsula: sensor de moléculas de água, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada por** funcionar como um sensor para moléculas de água,ou seja, indicando a presença de água.

FIGURA 1

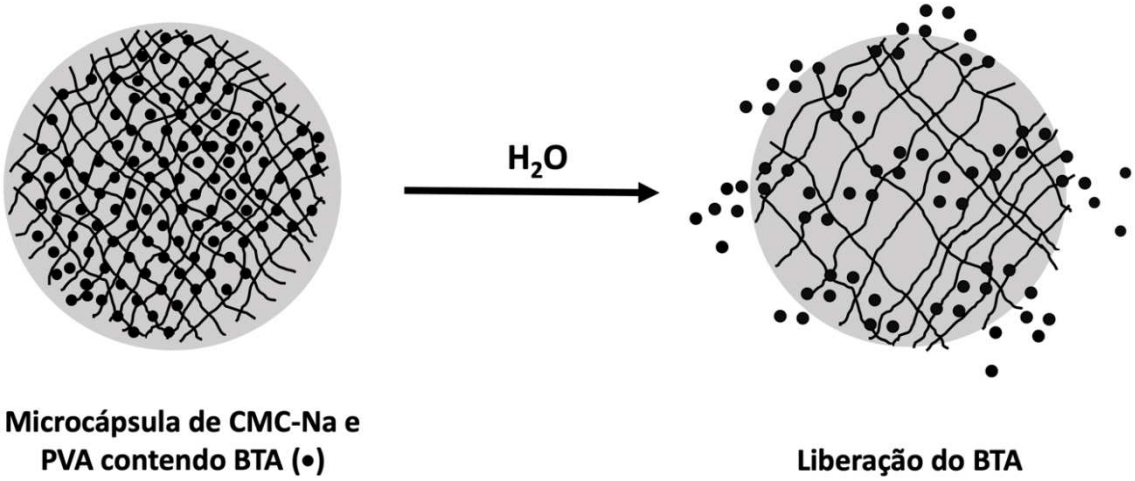
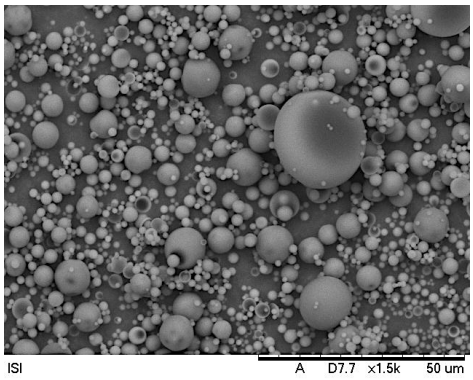
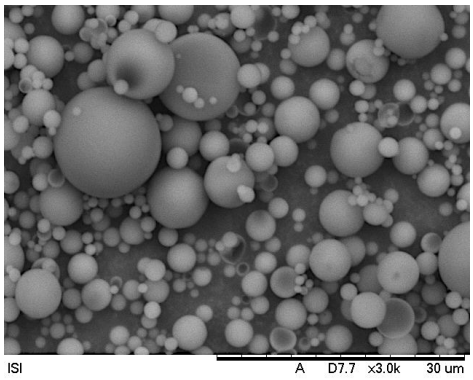

H_2O
Microcápsula de CMC-Na e PVA contendo BTA (•)
Liberação do BTA

FIGURA 2





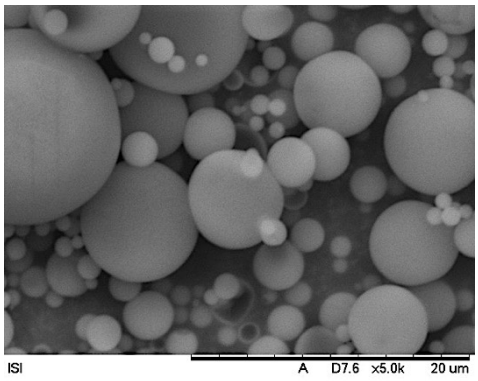
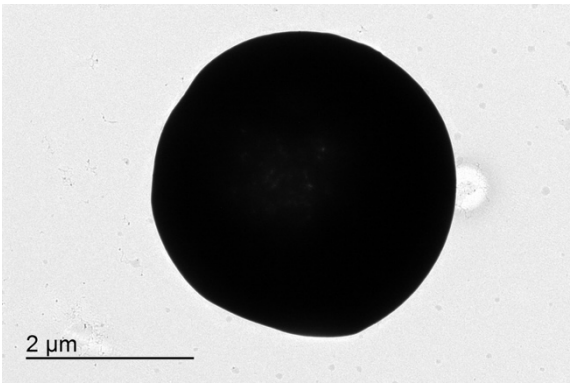


FIGURA 3

(a)



(b)

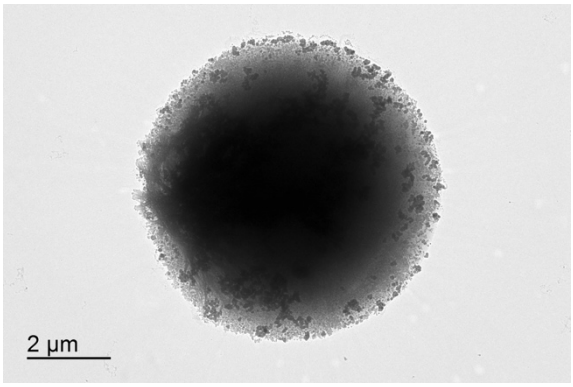


FIGURA 4

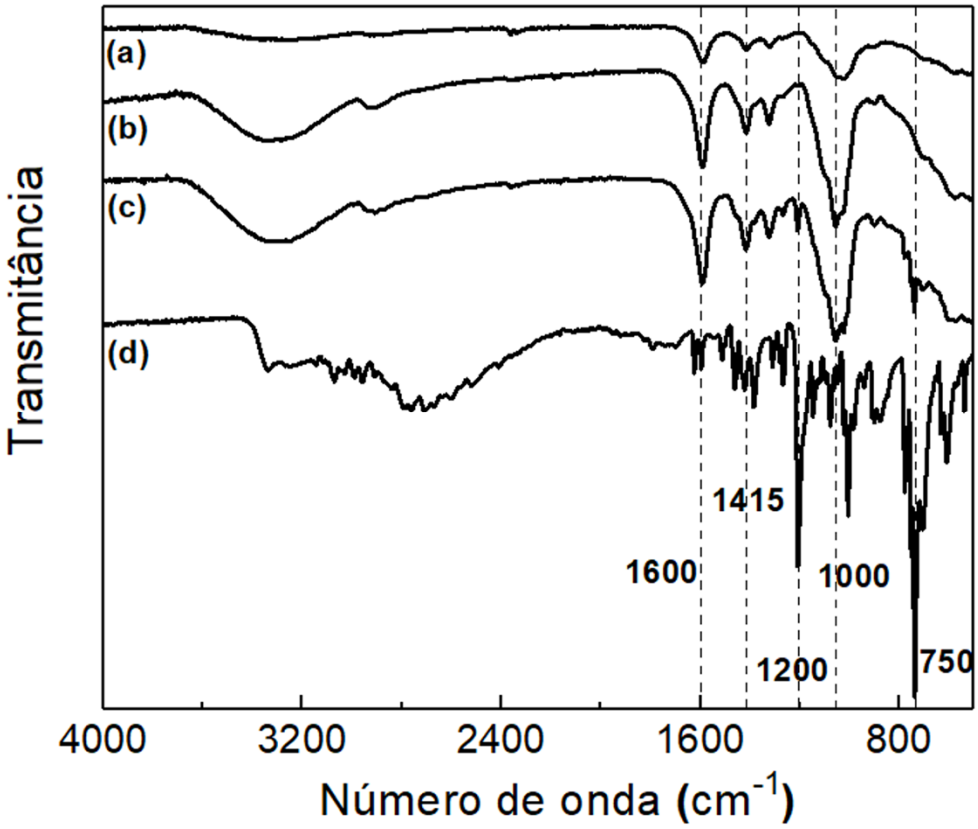
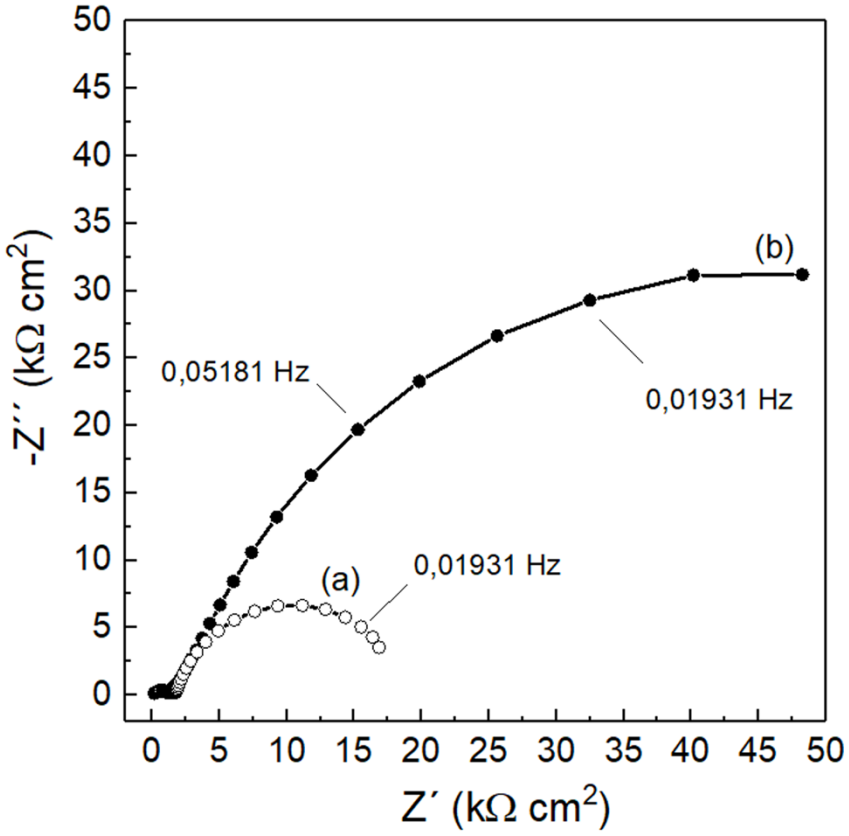

(a)
(b)
(c)
(d)
Transmitância
1600
1415
1200
1000
750
4000
3200
2400
1600
800
Número de onda (cm-1)

FIGURA 5


-Z'' (kΩ cm2)
Z´ (kΩ cm2)
0,05181 Hz
0,01931 Hz
(b)
(a)
0,01931 Hz
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50