

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

(21) **BR 10 2013 021983-5 A2**



* B R 1 0 2 0 1 3 0 2 1 9 8 3 A 2 *

(22) **Data de Depósito:** 28/08/2013

(43) **Data da Publicação:** 04/08/2015
(RPI 2326)

(54) Título: PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO DE CORANTES NATURAIS COM CARACTERÍSTICAS HÍBRIDAS COMPATÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS, FIBRAS CELULÓSICAS, SINTÉTICAS E MISTAS

(51) Int.Cl.: C09B67/14; C09C1/28; C01B33/00; C08K9/10; C09B61/00

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS

(72) Inventor(es): CRISTIANE DOS SANTOS, JOÃO HENRIQUE ZIMNOCH DOS SANTOS, LUIS FERNANDO WENTZ BRUM, ROBELSA DE FÁTIMA VASCONCELOS, SERGIO ROBERTO KNORR VELHO

(57) Resumo: PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO DE CORANTES NATURAIS COM CARACTERÍSTICAS HÍBRIDAS COMPATÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS, FIBRAS CELULÓSICAS, SINTÉTICAS E MISTAS A presente invenção descreve um processo de encapsulamento de corantes naturais e/ou sintéticos, com propriedades de solidez importantes que possibilitam sua aplicação em condições de temperatura de injeção e extrusão em materiais e fibras poliméricas ou vegetais, preservando as características de cor originais, com redução no uso de insumos

PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO DE CORANTES NATURAIS COM CARACTERÍSTICAS
HÍBRIDAS COMPATÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS, FIBRAS
CELULÓSICAS, SINTÉTICAS E MISTAS

5 **Campo da Invenção**

A presente invenção descreve um processo de encapsulamento de corantes naturais e/ou sintéticos, com propriedades de solidez importantes que possibilitam sua aplicação em condições de temperatura de injeção e extrusão em materiais e fibras poliméricas ou vegetais, preservando as características de cor originais, com redução no uso de insumos. Os corantes híbridos obtidos por este processo são sustentáveis em todo seu ciclo, da obtenção dos extratos até a degradação das matrizes poliméricas onde podem ser aplicados.

Estado da Técnica

Corantes naturais apresentam propriedades diferenciadas e são a base para o desenvolvimento de seus similares sintéticos, porém, tem sua aplicação limitada por condições de temperatura e agentes fixadores de cor.

A maioria dos corantes naturais de composição orgânica são de origem vegetal e animal e podem ser modificados em combinações com extratos minerais inorgânicos modificando sua cor de origem. Corantes naturais de origem vegetal como o índigo e o açafrão são utilizados no tingimento de têxteis na Índia desde 2500 anos a. C. e aplicados amplamente na indústria de alimentos até os dias de hoje. Com o surgimento dos corantes sintéticos, por volta de 1856, o uso de recursos naturais para tingimento quase desapareceu.

A cor é uma percepção individual que é estimulada pela luz recebida pelos olhos, sendo produzida por substâncias específicas que podem ser divididas em duas classes: pigmentos (insolúveis) e corantes (solúveis). Suas principais propriedades, que definem suas aplicações são: força da cor, poder de recobrimento, transparência, resistência à luz, resistência às condições climáticas, estabilidade ao calor, migração, dispersibilidade e facilidade de incorporação. Define-se como corante toda substância ou mistura de substâncias que possui a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de

um material, podendo ser natural, derivado de plantas e animais ou minerais, obtidos a partir de extratos minerais.

A ampla gama de cores disponíveis, com boas propriedades de solidez e de baixo a moderado custo, foi a principal razão para a substituição de corantes naturais, com suas contrapartes sintéticas. No entanto, nos últimos anos, um aumento no interesse em corantes naturais tem sido manifestado: buscando pela reconstrução da tecnologia de tingimento antiga e tradicional, para conservação e restauro de têxteis antigos e substituição de corantes sintéticos por corantes naturais para alimentos, têxteis, etc. O último ponto é principalmente por razões ambientais. Atualmente, a indústria do corante sofre com o aumento dos custos de matéria-prima e energia para a produção e síntese de corantes e também está sob uma pressão crescente para minimizar os danos ao meio ambiente e à saúde devido aos efluentes produzidos pela produção e processos de aplicação utilizados. Comercialmente, os tipos de corantes mais largamente empregados pelas indústrias alimentícias têm sido os extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, antocianinas, carotenóides e as betalainas.

Para ampliar o campo de aplicação dos corantes naturais em outras áreas da indústria, sem perder suas características originais é preciso que algumas restrições como a baixa solidez das cores a luz e instabilidade térmica sejam contornadas através de novas tecnologias aplicadas na sua estruturação. A indústria de alimentos foi a pioneira nestas técnicas, porém outros campos da indústria sinalizam seu interesse nesta área buscando agregar sustentabilidade em seus produtos, desde que seu desempenho em escala industrial seja otimizado e ainda economicamente viável. Os principais corantes naturais utilizados na indústria alimentícia geralmente são suportados em polissacarídeos para maior resistência durante os processos de fabricação. Estes suportes geralmente são compostos por carboidratos, dextrinas e/ou maltodextrinas, proteínas e gomas vegetais.

Estes suportes permitem que o corante se mantenha mais estável em relação à cor durante o processo, porém não lhe conferem solidez suficiente

para aplicação em processos com temperaturas variáveis podendo ser alterado por processos de oxidação ou redução. Suportes baseados em sílica também vêm sendo estudados, pois conferem maior estabilidade dos corantes aumentando sua solidez à luz e ao calor, pois o pigmento encontra-se estruturado na rede de sílica formada durante o processo. ATUN, G.; HISARLI, G. (2003), através do artigo "*Adsorption of carminic acid, a dye onto glass powder*", publicado na revista **Chemical Engineering Journal**, descreveram o processo de adsorção do corante carmim de cochonilha em pó de vidro composto por: SiO₂, 72.5%; Al₂O₃, 1.2%; Fe₂O₃, 0.37%; TiO₂, 0.173%; CaO, 7.82%; MgO, 3.96%; Na₂O, 13.64%; e K₂O, 0.26%, para fabricação de tintas e tintas *Ink Jet* para impressão. CAPELETTI, L. (2010) na **dissertação (UFRGS)** "Efeitos da rota sol gel no encapsulamento de indicadores colorimétricos e fluorimétricos e em suas performances como sensores de pH e gás amônia", relatou o encapsulamento dos corantes: vermelho de alizarina; amarelo brilhante e acridina em matriz de sílica para aplicação em sensores de pH e de gás amônia. **Dissertação de mestrado (UFRGS), Patente Internacional WO 2012/034198 A1 Dep. 22/03/2012**. CASTRO e SILVA, F. (et. al) (2010), demonstraram a adsorção em argila pela intercalação por troca de cátions que ocupam a região interlamelar da mesma, para colorir filmes de polímeros orgânicos (amido) em "Pigmentos híbridos nanoestruturados baseados no corante natural berberine e argila". **Dissertação Mestrado (FAPESP). Corante**. Em **Infopédia**. Porto: Porto Editora, 2003-2012. [Consultado em 2012-12-10]. Disponível na www: <URL: <http://www.infopedia.pt/corante>>. DOWNHAM, A.; COLLINS P. (2000), descreveram no artigo "*Colouring our foods in the last and next millennium*", publicado na revista **International Journal of Food Science and Technology**, um método de adsorção dos corantes: curcumina, antocianinas, carotenóides, clorofilas, etc. sobre carboidratos, gomas vegetais, dextrinas, fosfolipídios e proteínas, por diferentes métodos como: *spray drying*, *spray coating* e *spinning disc technology* para aplicação dos corantes na indústria de alimentos. FABJAN, E.S. (et. al) (2012), descreveram em seu artigo "*Protection of organic pigments against photocatalysis by encapsulation*"

publicado na revista **Journal Sol-Gel Science Technology**, uma comparação metodológica para obtenção de pigmentos orgânicos encapsulados (beta ftalocianina de cobre) por adsorção e aplicação em fotocatalise. A imobilização dos corantes: azul de metileno, azul de metileno e azul de toluidina em matrizes

5 de acetato de celulose modificada com TiO_2 foi o tema abordado por HOFFMANN, A.A. (2006), em "Imobilização de corantes no material híbrido Acetato de celulose-óxido de titânio: Algumas aplicações eletroanalíticas". **Dissertação de Mestrado (UFRGS)**. PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; RUSIG, O. (1999), descreveram o processo de emulsificação por homogeneização do

10 extrato base de bixina e malto dextrina secas por atomização em um *spray drying* para aplicação na indústria de alimentos no artigo "Efeito da Luz na Estabilidade de um Extrato Microencapsulado Obtido a Partir do Urucum (*Bixa orellana L.*)", publicado na revista **Brazilian Journal Food Technology**. SAMIEY, B.; RAOOF TOOSI, A. (2010), através do artigo "*Adsorption of malachite green on silica gel: Effects of NaCl, pH and 2-propanol*", publicado

15 em **Journal of Hazardous Materials**, descreveram o processo de adsorção por ultrassom do corante verde malaquite em sílica gel para produção de tintas e tintas *Ink jet* para impressão. Para SELIM, K.A. (et. al) (2008), o processo de adsorção de pigmentos vermelhos (antocianinas) extraídos de *Roselle* para

20 aplicação na indústria de alimentos foi possível utilizando diferentes técnicas de extração como mostrado no artigo "*Extraction, Encapsulation and Utilization of Red Pigments from Roselle (Hibiscus sabdariffa L.) as Natural Food colourants*", publicado na revista **Journal Food Science & Technology** 7ª edição v.20. VALDUGA, E. (et. al) (2008), através do artigo "Extração,

25 Secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço da uva Isabel (*Vitis labrusca*)", publicado na revista **Ciência e Agrotecnologia Universidade de Lavras**, v. 32, relataram o processo de adsorção por *spray dryer* de antocianinas em matrizes de maltodextrina e goma arábica. WU, G.; KOLIADIMA, A.; YIE-SHEIN HER; MATIJEVIC, E. (1997), descreveram em seu

30 artigo "*Adsorption of Dyes on Nanosize Modified Silica Particles*", publicado em **Journal of Colloid and Interface Science**, o processo de adsorção de

corantes aniônicos comerciais em matriz de sílica-alumina para produção de sílicas coloridas.

A seguir são descritos documentos de pedidos de patentes relacionadas a processos e produtos de estruturação de corantes naturais:

5 **PI1004443-4 A2 Dep.: 11/06/2010** – Pigmento estável a base de corantes naturais para estamperia, processo para sua preparação e utilização que está contida no campo dos processos empregados na criação de um pigmento estável para estamperia utilizando corantes naturais e adsorventes, mais especificamente revela a utilização do processo de adsorção de corantes
10 naturais utilizando como adsorventes substâncias naturais ou modificadas como argilominerais, orgânicas como lacas, látex ou sintéticas como óxidos metálicos e poliméricos entre outros.

PI1003292-4 A2 Dep.: 17/08/2010 – Síntese de pigmento amarelo nanoestruturado á base de dióxido de titânio, a presente patente consiste na
15 produção de corante amarelo nanoestruturado, estável a qualquer temperatura a base de dióxido de titânio obtido a partir da calcinação de misturas de dióxido de titânio e óxido de molibdênio em temperatura igual ou superior a 900°C.

WO0104216 Dep.: 06/04/2003 – Descreve um método para a preparação de um pigmento nanoestruturado colorido, que compreende os passos de
20 tratamento de uma argila aniônica ou catiônica por dispersão e inchaço da argila em água deionizada a uma temperatura entre 20 e 60 ° C, com as camadas de argila desfeitas, onde corantes orgânicos foram adicionados diretamente na dispersão promovendo uma interação iônica entre os pigmentos e a argila. Os pigmentos nanoestruturados coloridos podem ser liofilizados (-
25 70°C) ou secos em estufa (80°C/5h).

PI0400073-0 A Dep.: 13/02/2004, “Processo de fabricação de fixador natural de corante e produto resultante”. Descreve a fabricação de um fixador de corantes natural para aplicação no tingimento de materiais celulósicos e de couro: trata-se de um processo que utiliza talos de cacho de bananeira que
30 após moagem são colocados em infusão em água quente, filtrados e secos.

Este pó é adicionado nos processos de tingimento melhorando a qualidade de enchimento das fibras aumentando a fixação dos corantes.

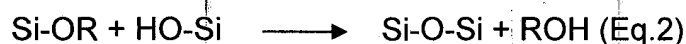
PI0805964-0 A2 Dep.: 19/09/2008, "Compósitos multifuncionais obtidos a partir de intercalação de corante aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros". Descreve a obtenção de compósitos multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos naturais ou sintéticos com HSL (hidroxissais lamelares) e/ou HDL (hidróxidos duplos lamelares) compostos de cátions metálicos (puros ou em misturas de até três metais diferentes). Estes compostos são misturados em reatores sob fluxo de atmosfera inerte (N_2) e os pós obtidos por este processo foram testados em PVA, aumentando a resistência mecânica deste polímero e conferindo cor ao material final.

Considerando os exemplos citados acima verifica-se que para obtenção de melhor desempenho dos corantes naturais são utilizados processos de adsorção em materiais orgânicos, que melhoram a solidez dos mesmos em diferentes temperaturas restringindo sua aplicação em processos específicos na área de alimentos, limitando-os para condições controladas de temperatura e pH.

As características mais importantes para a utilização do método de sol-gel tornou-se evidente quando materiais híbridos orgânico-inorgânicos foram preparados por H. Schmidt. Estes materiais que continham sílica e moléculas orgânicas funcionais foram preparados por Avnir no início de 1980. Tais materiais são produzidos a baixas temperaturas próximas da temperatura ambiente, onde nenhuma decomposição de matéria orgânica ocorre. A síntese em baixa temperatura e a preparação de biomateriais tem orientado inúmeras pesquisas além do campo de materiais cerâmicos e compósitos, proporcionando uma ampla extensão para o desenvolvimento de filmes de revestimento, membranas, fibras e partículas. O processo baseia-se na utilização de alcóxidos de silício, no qual ocorrem reações de hidrólise e condensação por um precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel). O alcóxido é a

base conjugada de um álcool e conseqüentemente consiste de um grupo orgânico, especificamente etila ou metila, ligados a um átomo de oxigênio negativamente carregado. Podem ser escritos como RO^- , onde R é o substituinte orgânico. Os alcóxidos mais conhecidos são dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio, largamente empregados. Os alcóxidos de silício apresentam uso mais intenso, cuja complexa policondensação hidrolítica leva a uma série de reações, que ocorrem simultaneamente. O mais simples uso deste alcóxido genérico, $Si(OR)_4$, pode ser ilustrado na síntese da sílica, SiO_2 , que consiste em uma rota preparativa com controle cinético da policondensação hidrolítica em torno do átomo de silício, através da substituição dos grupos alcóxidos, pela ação nucleófila da molécula de água, para formar o correspondente álcool ROH. No complexo mecanismo forma-se, intermediariamente, o grupo siloxano (Si-O-Si), para conduzir à forma final da sílica amorfa. Assim, o precursor alcóxido passa pela seqüência de oligômero, polímero, colóide, sol, e termina finalmente no sólido (rede inorgânica). As várias características do processo sol-gel (precursores metalo-orgânicos, solventes orgânicos e baixas temperaturas de processamento) permitem a introdução de moléculas orgânicas frágeis, como no caso dos corantes naturais, formando um híbrido orgânico-inorgânico com características únicas.

Três reações são geralmente usadas para descrever o processo sol-gel de forma geral:



em que R é um grupo etila, no caso do TEOS. A reação de hidrólise (Eq.1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). Em seguida as reações de condensação (Eqs. 2 e 3) que envolvem grupos silanol (Si-OH), produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (ROH) (Eq.2) ou água (Eq.3).

SAKKA S. (Editor) **Handbook of SOL-GEL Science and Technology. Processing, Characterization and Applications.** Vol. 1. Sol-Gel Processing.

KOZUKA, H. Publicado por Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.

SCHUBERT, U.; HÜSING, N., descrevem em seu livro **Synthesis of inorganic materials** publicado pela editora WILEY-VCH em Vienna/Italy, a síntese de interação química aplicada a diferentes materiais em diferentes tipos de reações, 2005.

VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, C. **Characterization and chemical modification of the silica surface** publicado pela editora Elsevier em Amsterdam/Netherland, a síntese do processo sol-gel, suas reações e parâmetros de aplicação, 1995.

A sílica produzida/obtida por processo sol-gel envolve as reações de hidrólise do alcóxido de silício e de condensação (com a produção de ligações Si-O-Si e liberação de água e álcool), gelificação, envelhecimento e secagem dos géis. A secagem é o estágio mais crítico do processo quando se pretende obter peças monolíticas ou quando se quer preservar as propriedades estruturais do gel úmido. A secagem por evaporação de solvente líquido (xerogel) é um método usual para a produção de híbridos. A forma do produto final dependeu de fatores que influenciaram a evolução das reações de hidrólise e condensação, portanto há uma grande dependência das condições iniciais como na definição do catalisador (ácido ou básico), do precursor alcóxido e do processo definido em uma ou mais etapas conforme as características que se buscou obter do material híbrido com o corante natural.

Sumário da Invenção

A presente invenção descreve um processo de encapsulamento de corantes naturais e/ou sintéticos utilizando um método sol-gel a partir de alcóxidos de silício (TEOS), catalisadores ácido (HCl) e ácido de Lewis ($AlCl_3$) realizado em temperatura ambiente e secagem em estufa (30-60°C). O xerogel (híbrido orgânico-inorgânico) referente aos corantes encapsulados na rede de sílica foi caracterizado por diferentes técnicas para avaliação morfológica e estrutural dos híbridos e sua interação com diferentes materiais poliméricos como laminados sintéticos, embalagens plásticas e fibras produzidas com

polímeros convencionais ou, especialmente, com biopolímeros como polilactato (PLA), polímeros de amido (PA), poliidroxialcanoato (PHA) ou Goma Xantana (Xan), os quais foram incorporados por injeção ou extrusão. Foi avaliada a estabilidade térmica e de preservação das cores originais dos corantes, sua
5 reprodutibilidade e solidez ao UV, migração em outros materiais e melhoria em suas propriedades quando expostos às intempéries pela caracterização detalhada das partículas e dos aglomerados formados pela rede híbrida.

Descrição Detalhada da Invenção

Géis de sílica foram preparados a partir da hidrólise de formas
10 monoméricas de TEOS ou TMOS empregando um ácido mineral (HCl – 0,2/0,4 N) como catalisador, um ácido de Lewis e corantes naturais em solução. Os volumes utilizados de cada reagente seguiram proporção estequiométrica entre o alcóxido de silício e catalisador ácido, e sobre a massa total um percentual de ácido de Lewis (XCl_3 de 0 – 3% em peso de alcóxido), em que X= Al, Ti, Fe,
15 preferencialmente alumínio. A velocidade de agitação da mistura variou de 50 - 400 rpm, sendo preferencialmente de 200 rpm, e a temperatura da reação foi de 20 – 30°C. A hidrólise e gelificação ocorreram por 48 a 72 h e a secagem final do material foi feita por evaporação em estufa na faixa de 30 a 80°C por um tempo de 24 a 48h, preferencialmente a 50°C e por 48 h. Assim, o corante
20 microestruturado da presente invenção é preparado através da reação de sol-gel hidrolítico em meio ácido a partir de um tetraalquilortossilicato e de soluções/extratos de corantes naturais, em presença de um ácido de Lewis.

Exemplos não limitantes de tetraalquilortossilicatos que podem ser utilizados na presente invenção incluem tetra metilortossilicato (TMOS),
25 tetraetilortossilicato (TEOS), tetrapropilortossilicacato (TPOS) e tetrabutylortossilicato (TBOS). Preferencialmente deve ser utilizado TEOS.

Exemplos não limitantes de ácidos que podem ser utilizados na presente invenção incluem os ácidos clorídrico, fluorídrico e nítrico, ou misturas dos mesmos. Preferencialmente, o ácido utilizado na presente invenção é o ácido
30 clorídrico.

A influência da imobilização dos corantes e organossilanos na área específica do suporte foram verificadas por determinações de isothermas BET antes e após a imobilização. O monitoramento das espécies geradas na superfície foi determinado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das amostras in natura e após o processo sol-gel. Outras técnicas espectroscópicas complementares foram também empregadas: SEM (morfologia do grão), DRS (Espectroscopia por refletância difusa na região do UV-vis) e determinação de cor pelo software CIELab, SAXS (microestrutura primária da partícula). A análise térmica envolvida foi TGA – Termogravimetria (variação de massa em relação à temperatura). Após a caracterização dos corantes encapsulados foram realizados testes experimentais de solidez das cores por espectroscopia e de aplicação na injeção dos corantes encapsulados em Masterbatches que são concentrados de pigmentos, corantes ou aditivos que são dispersos em uma resina denominada resina veículo. Estas resinas podem ser polivinil cloreto (PVC), polietileno tereftalato etileno (PET), polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PE), poliestireno (PS), polímeros de amido (PA), polietileno (EVA), etc. Primeiramente, os componentes que serão incorporados e a resina veículo são processados para serem dispersos em um misturador contínuo aquecido a 180-190°C, com tempos de retenção que variam de 0-30 segundos. O segundo passo é a extrusão da massa obtida. Neste tipo de ensaio além da manutenção de qualidade e estabilidade dos corantes encapsulados utilizados por espectroscopia, também foi avaliada a migração dos corantes para outros materiais por ensaios na presença de calor seguindo Norma DIN 53775 para polímeros industriais.

Os xerogeis obtidos a partir da microestruturação em sílica dos corantes naturais utilizados apresentaram, mediante técnica de avaliação das estruturas formadas, áreas específicas que variaram de 0,02 a 621,84 {m²/g}, diâmetro médio dos poros que apresentou valores entre 19,84 e 20,68 {Å} e raio de giro com valores entre 0,13 e 1,42 {nm}. Dados analíticos como a área específica,

diâmetro médio de poro e o raio de giro são parâmetros de avaliação dos corantes naturais encapsulados.

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito de exemplificar algumas maneiras de se realizar a invenção, contudo, sem limitar o escopo da mesma.

5 **Exemplo 1 – Carmim de Cochonilha (Vermelho)**

A uma solução contendo TEOS e ácido clorídrico, sob agitação de 200 rpm, foi adicionado o corante carmim de cochonilha diluído em etanol. A mistura foi deixada sob agitação mecânica por 24 horas para que ocorresse a gelificação. Após esse período, a mistura foi transferida para recipientes de vidro destampados para evaporação total do etanol formado e secagem final do material por evaporação em estufa a 50°C. O tempo total de secagem foi de 48 horas. O composto obtido foi submetido a técnicas de análise de sua estrutura, apresentando as seguintes características:

- Área específica (S_{BET}): 343,67 m²/g
- 15 • Diâmetro médio de poros (D_p): 19,78 Å
- Raio de giro: 1,42 nm
- Avaliação do parâmetro de intensidade de cor $C^* = 19,54$

Exemplo 2 – Cúrcuma (Amarelo)

Em uma solução contendo TEOS e ácido clorídrico, sob agitação de 200 rpm, foi adicionado o corante cúrcuma diluído em etanol. A mistura foi deixada sob agitação mecânica por 24 horas para que ocorresse a gelificação. Após esse período, a mistura foi transferida para recipientes de vidro destampados para evaporação total do etanol formado e secagem final do material por evaporação em estufa a 50°C. O tempo total de secagem foi de 72 horas. O composto obtido foi submetido a técnicas de análise de sua estrutura, apresentando as seguintes características:

- Área específica (S_{BET}): 3,33 m²/g
- Diâmetro médio de poros (D_p): 100,1 Å
- Raio de giro: 0,66 nm
- 30 • Avaliação do parâmetro de intensidade de cor $C^* = 30,31$

Exemplo 3 – Índigo (Azul)

A uma solução contendo TEOS e ácido clorídrico, sob agitação de 200 rpm, foi adicionado o corante índigo diluído em etanol. A mistura foi deixada sob agitação mecânica por 24 horas para que ocorresse a gelificação. Após esse período, a mistura foi transferida para recipientes de vidro destampados para evaporação total do etanol formado e secagem final do material por evaporação em estufa a 50°C. O tempo total de secagem foi de 48 horas. O composto obtido foi submetido a técnicas de análise de sua estrutura, apresentando as seguintes características:

- Área específica (S_{BET}): 621,84 m²/g
- Diâmetro médio de poros (D_p): 20,70 Å
- Raio de giro: 0,43 nm
- Avaliação do parâmetro de intensidade de cor $C^* = 8,37$

Exemplo 4 – Cúrcuma e Índigo (Verde)

Em uma solução contendo TEOS e ácido clorídrico, sob agitação de 200 rpm, foram adicionados os corantes cúrcuma e índigo diluídos na mesma proporção volumétrica em etanol. Após foi adicionado $\text{AlCl}_3 \cong 3\%$ em peso de TEOS e a mistura foi deixada sob agitação mecânica por 48 horas para que ocorresse a hidrólise e a gelificação. Após esse período, a mistura foi transferida para recipientes de vidro destampados para evaporação total do etanol formado e secagem final do material por evaporação em estufa a 50°C. O tempo total de secagem foi de 48 horas. O composto obtido foi submetido a técnicas de análise de sua estrutura, apresentando as seguintes características:

- Área específica (S_{BET}): 72,77 m²/g
- Diâmetro médio de poros (D_p): 27,37 Å
- Raio de giro: 1,49 nm
- Cor característica: $C^* = 22,95$

Exemplo 5 – Genipa americana (Azul)

A uma solução contendo TEOS e ácido clorídrico, sob agitação de 200 rpm, foi adicionado o corante *Genipa americana* diluído em etanol. A mistura foi deixada sob agitação mecânica por 24 horas para que ocorresse a gelificação. Após esse período, a mistura foi transferida para recipientes de vidro destampados para evaporação total do etanol formado e secagem final do material por evaporação em estufa a 50°C. O tempo total de secagem foi de 72 horas. O composto obtido foi submetido a técnicas de análise de sua estrutura, apresentando as seguintes características:

- Área específica (S_{BET}): 0,500 m²/g
- 10 • Diâmetro médio de poros (D_p): 0,500 Å
- Raio de giro: 0,500 nm
- Avaliação do parâmetro de intensidade de cor $C^* = 0,500$

Exemplo 6 – *Mora parisiensis* (Marrom)

Em uma solução contendo TEOS e ácido clorídrico, sob agitação de 200 rpm, foi adicionado o corante *Mora parisiensis* diluído em etanol. Após foi adicionado $\text{AlCl}_3 \cong 3\%$ em peso de TEOS e a mistura foi deixada sob agitação mecânica por 48 horas para ocorresse a hidrólise e a gelificação. Após esse período, a mistura foi transferida para recipientes de vidro destampados para evaporação total do etanol formado e secagem final do material por evaporação em estufa a 50°C. O tempo total de secagem foi de 48 horas. O composto obtido foi submetido a técnicas de análise de sua estrutura, apresentando as seguintes características:

- Área específica (S_{BET}): 0,500 m²/g
- Diâmetro médio de poros (D_p): 0,500 Å
- 25 • Raio de giro: 0,500 nm
- Avaliação do parâmetro de intensidade de cor: $C^* = 0,500$

Exemplo 7 – *Capsiandra sp* (Marrom)

Em uma solução contendo TEOS e ácido clorídrico, sob agitação de 200 rpm, foi adicionado o corante *Capsiandra sp* diluído em etanol. Após foi adicionado $\text{AlCl}_3 \cong 3\%$ em peso de TEOS e a mistura foi deixada sob agitação

mecânica por 48 horas para ocorrer a hidrólise e a gelificação. Após esse período, a mistura foi transferida para recipientes de vidro destampados para evaporação total do etanol formado e secagem final do material por evaporação em estufa a 50°C. O tempo total de secagem foi de 48 horas. O

5 composto obtido foi submetido a técnicas de análise de sua estrutura, apresentando as seguintes características:

- Área específica (S_{BET}): 0,500 m²/g
 - Diâmetro médio de poros (D_p): 0,500 Å
 - Raio de giro: 0,500 nm
- 10 • Avaliação do parâmetro de intensidade de cor: $C^* = 0,500$

Exemplo 8 – Masterbatches

Este exemplo ilustra o uso do corante natural carmim de cochonilha em seu formato microestruturado através do Processo Sol-gel específico para corantes naturais na injeção em polímeros como masterbatches. O

15 componente injetado foi caracterizado de acordo com a sua intensidade do parâmetro de cor (C^*) e sua resistência ao calor através de teste de migração (aplicação de uma peça de PVC branca sobre a peça injetada em estufa a uma temperatura de 90°C por um período de 72 horas), seguindo a Norma DIN 53775 para polímeros industriais, apresentando as seguintes características:

- 20 • Teste de migração (Norma DIN 53775 com escala variando de 1 (muito ruim) a 5 (muito boa): Índigo; Carmim de cochonilha; Genipa americana; Mora parisiensis; Capsiandra sp; Escala 5. Cúrcuma; Verde (Cúrcuma e Índigo); Escala 4.

Exemplo 9 – CIELab

25 Este exemplo ilustra a execução dos testes de reprodução de cores por análise CIELab – Medidas de Cor. A reprodutibilidade das cores foram testadas a partir de leituras em Espectrofotômetro Cary Varian 100, utilizando software com leituras no sistema CIELab (*Commission Internationale de l'Eclairage; L, a*, b**), considerando como amostras padrão os corantes puros e os híbridos

30 encapsulados com os corantes puros e das misturas, nas mesmas proporções dos corantes injetados nos masterbatches. As medidas de transmitância foram

realizadas entre 200 e 800 nm, utilizando Iluminante D65 e ângulo de observação de 10°. O aparelho utilizou resolução igual a 1 nm. Leituras com *scan* também foram realizadas para identificação dos diferentes grupos cromóforos. Os valores calculados nas diferentes leituras mantiveram padrão de repetibilidade com diferenças de luminosidade e tonalidade dentro das faixas de tolerância comerciais entre 0,2 e 0,3 e, diferenças de cor (C*) total no valor máximo de 1 em relação ao corante puro nas mesmas concentrações.

Valores obtidos para corantes puros e encapsulados: Carmim de cochonilha (corante puro) C*= 19,07, corante encapsulado C*= 19,54; Índigo (corante puro) C*= 9,23, Índigo encapsulado C*=8,37; Cúrcuma (corante puro) C*= 29,03, Cúrcuma encapsulado C*= 28,12; Verde (mistura índigo e cúrcuma) C*= 15,43, encapsulados C*= 14,77.

Reivindicações

1. PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO DE CORANTES NATURAIS COM CARACTERÍSTICAS HÍBRIDAS COMPATÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS, FIBRAS CELULÓSICAS, SINTÉTICAS E MISTAS, **caracterizado** pela preparação dos géis de sílica compreender a hidrólise de formas monoméricas de alcóxidos empregando um ácido mineral (0,2/0,4 N) como catalisador, um ácido de Lewis e corantes em solução.
2. PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO DE CORANTES NATURAIS COM CARACTERÍSTICAS HÍBRIDAS COMPATÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS, FIBRAS CELULÓSICAS, SINTÉTICAS E MISTAS, conforme a reivindicação 1, **caracterizado** pelos volumes utilizados de cada reagente seguir a proporção estequiométrica entre o alcóxido de silício e catalisador ácido, e sobre a massa total num percentual de ácido de Lewis (XCl_3 de 0 – 3% em peso de alcóxido), em que X= Al, Ti, Fe, preferencialmente alumínio.
3. PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO DE CORANTES NATURAIS COM CARACTERÍSTICAS HÍBRIDAS COMPATÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS, FIBRAS CELULÓSICAS, SINTÉTICAS E MISTAS, de acordo com as reivindicações 1-2, **caracterizado** pela velocidade de agitação da mistura variar de 50 - 400 rpm, sendo preferencialmente de 200 rpm, e a temperatura da reação variar de 20 – 30°C.
4. PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO DE CORANTES NATURAIS COM CARACTERÍSTICAS HÍBRIDAS COMPATÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS, FIBRAS CELULÓSICAS, SINTÉTICAS E MISTAS, de acordo com as reivindicações 1-3, **caracterizado** pela hidrólise e gelificação ocorrerem por 48 a 72 h e a secagem final do material ocorrer na faixa de 30 a 80°C por um tempo de 24 a 48h, preferencialmente a 50°C e por 48 h.

5. PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO DE CORANTES NATURAIS COM CARACTERÍSTICAS HÍBRIDAS COMPATÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS, FIBRAS CELULÓSICAS, SINTÉTICAS E MISTAS, de acordo com as reivindicações 1-4, **caracterizado** por concentrados de pigmentos, corantes ou aditivos serem dispersos em uma resina denominada resina veículo.
6. PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO DE CORANTES NATURAIS COM CARACTERÍSTICAS HÍBRIDAS COMPATÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS, FIBRAS CELULÓSICAS, SINTÉTICAS E MISTAS, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelas resinas compreenderem polivinil cloreto (PVC), polietileno tereftalato etileno (PET), polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PE), poliestireno (PS), polímeros de amido (PA), polietileno (EVA), não limitantes.
7. PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO DE CORANTES NATURAIS COM CARACTERÍSTICAS HÍBRIDAS COMPATÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS, FIBRAS CELULÓSICAS, SINTÉTICAS E MISTAS, de acordo com a reivindicação 5-6, **caracterizado** pelo processamento prévio dos componentes incorporados a resina compreender aquecimento a 180-190°C, com tempos de retenção que variam de 0-30 segundos seguido da extrusão da massa obtida.
8. PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO DE CORANTES NATURAIS conforme as reivindicações 1-7, **caracterizado** por permitir o uso dos corantes naturais encapsulados em matriz inorgânica que melhoram o desempenho à solidez ao UV e que permitem o uso dos mesmos em processamentos simplificados de materiais poliméricos, fibras celulósicas ou sintéticas, dando as cores características.

Resumo

PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO DE CORANTES NATURAIS COM CARACTERÍSTICAS
HÍBRIDAS COMPATÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS, FIBRAS
5 CELULÓSICAS, SINTÉTICAS E MISTAS

A presente invenção descreve um processo de encapsulamento de
corantes naturais e/ou sintéticos, com propriedades de solidez importantes que
possibilitam sua aplicação em condições de temperatura de injeção e extrusão
10 em materiais e fibras poliméricas ou vegetais, preservando as características
de cor originais, com redução no uso de insumos.