



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

(21) BR 102013010862-6 A2

(22) Data do Depósito: 02/05/2013

(43) Data da Publicação: 10/02/2016
(RPI 2353)



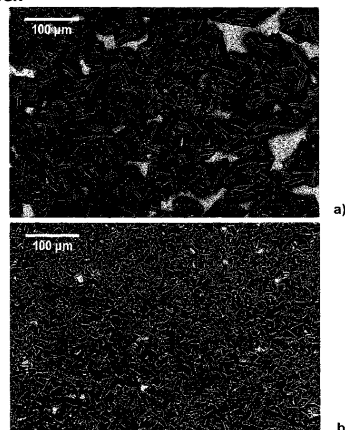
(54) **Título:** MÉTODO DE REDUÇÃO DO TAMANHO DE GRÃOS DE CRISTAIS DE FOSFATO UTILIZANDO TANINOS VEGETAIS EM PROCESSOS DE FOSFATIZAÇÃO

(51) **Int. Cl.:** C23C 22/07; C30B 29/14

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS, UNIÃO BRASILEIRA DE EDUCAÇÃO E ASSISTÊNCIA

(72) **Inventor(es):** DENISE SCHERMANN AZAMBUJA, RAFAEL SILVEIRA PERES, EDUARDO CASSEL

(57) **Resumo:** MÉTODO DE REDUÇÃO DO TAMANHO DE GRÃOS D CRISTAIS DE FOSFATO UTILIZANDO TANINOS VEGETAIS EM PROCESSOS DE FOSFATIZAÇÃO. A presente invenção descreve a adição de taninos vegetais do tipo condensado (Acácia, Pinheiro e outros), preferencialmente da acácia negra, como uma alternativa para reduzir o tamanho de grão dos cristais de fosfato, melhorar a sua distribuição na superfície do substrato e, desta forma, melhorar a aderência de revestimentos. Mais especificamente, a presente invenção oferece uma alternativa livre de restrições ambientais como aditivo de processos de fosfatização na indústria.



MÉTODO DE REDUÇÃO DO TAMANHO DE GRÃOS DE CRISTAIS DE FOSFATO UTILIZANDO TANINOS VEGETAIS EM PROCESSOS DE FOSFATIZAÇÃO

Campo da Invenção

5 A presente invenção descreve a um método de redução do tamanho de grãos de cristais de fosfato utilizando taninos vegetais (do tipo condensado), preferencialmente da acácia negra (*Acacia mearnsii*), em processos de fosfatização. Mais especificamente, a presente invenção oferece um aditivo para banhos de fosfatização com o intuito de reduzir o tamanho de grão dos
10 cristais de fosfato, melhorar a distribuição destes cristais sobre a superfície do substrato e, desta forma, melhorar a performance da camada de conversão assim formada e a aderência à um tratamento posterior, como um revestimento polimérico, pintura e outros.

Antecedentes da Invenção

15 A fosfatização é um processo utilizado para o pré-tratamento de superfícies de metais ferrosos e não ferrosos. Ela consiste na conversão de um metal em um fosfato insolúvel do íon metálico que se deposita sobre a superfície metálica modificando as suas propriedades. O processo comercial de fosfatização foi desenvolvido por Thomas Coslett no final do século 19, mais
20 precisamente em 1906, quando publicou a sua primeira patente (Coslett, T.W.; Patente Britânica Nº 8667, 1906). A primeira formulação da patente de Coslett era constituída de limalha de ferro, ácido fosfórico e água. Entretanto, Coslett também patenteou processos de fosfatização utilizando zinco e manganês (Coslett, T.W.; Patente Britânica Nº 15628, 1908; Coslett, T.W.; Patente
25 Britânica Nº 22743, 1909; Coslett, T.W.; Patente Britânica Nº 28131, 1909; Coslett, T.W.; Patente Americana Nº 1610362, 1926.).

No âmbito patentário, taninos são usados como inibidores de corrosão do aço durante a fosfatização. A patente americana US2854368 de Shreir, L.L.;
30 relata a utilização em sua formulação apenas ácido fosfórico, tanino hidrolisável, água e álcool. Os autores relatam que a camada formada neste

tipo de fosfato tem melhor resistência à corrosão devido ao produto da reação entre o tanino e o óxido de ferro (quelato insolúvel).

A patente americana US5011551 de Emeric, D.A., Miller C. E.; Westich, B., descreve um tipo de fosfatização para o aço previamente oxidado, com ácido tânico e agentes surfactantes em sua formulação, para ser aplicado em superfícies onde não é possível a utilização do jateamento abrasivo como pré-tratamento de superfície.

A patente americana US2502441 de Dodd, S.R.; Caldwell, W.; Aires, R.F.; propõe a utilização de taninos (preferencialmente tanino de quebracho) em conjunto com compostos de molibdênio ou tungstênio para acelerar a formação da camada fosfatizada e melhorar a sua qualidade.

A patente americana US4293359 de Pedrazzini, G.; utilizou em sua formulação além de formaldeído e alcoóis, tanino hidrolisável para a formação do quelato insolúvel e assim obter uma melhor proteção contra a corrosão.

Recentemente, foi depositada uma patente americana US2009/0159158-A1 para o desenvolvimento de um processo de fosfatização para ligas de magnésio que contém ácido tânico em sua formulação, além de ácido fosfórico, carbamida, ácido nítrico e di-hidrogênio fosfato de magnésio (Hsu, S; Liu, Y.; Li, F.; Jin, Z.; Patente Americana Nº US2009/0159158A1, 2009).

A presente invenção difere dos documentos acima citados por compreender o desenvolvimento de um aditivo (tanino condensado) ambientalmente correto para banhos de fosfatização com a finalidade de reduzir o tamanho de grão dos cristais de fosfato formados. O tanino é extraído da casca da acácia negra proveniente do Brasil e não é tóxico. Qualquer tipo de referência e este tipo de tanino como redutor de grão em trabalhos anteriores não foi encontrado.

O objetivo não é desenvolver uma formulação de banho de fosfatização, mas sim, um redutor de grão que funcione para diversos processos de fosfatização. 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

5 A presente invenção descreve a utilização dos taninos vegetais (do tipo condensado), preferencialmente da acácia negra (*Acacia mearnsii*), como redutor de grão de cristais de fosfato em processos de fosfatização. A presente invenção oferece um aditivo para reduzir o tamanho de grão dos cristais de fosfato, melhorar a sua distribuição na superfície do substrato e, desta forma, melhorar a aderência de revestimentos a serem aplicados em tratamentos
10 subseqüentes.

É, portanto, um objeto da presente invenção a adição de tanino vegetal (do tipo condensado) como aditivo redutor de grão de fosfato em banhos de fosfatização:

a) de 0,5 a 10 g de taninos vegetais por litro de solução
15 fosfatizante a base de zinco;

b) de 0,5 a 10 g de taninos vegetais por litro de solução fosfatizante a base de fosfatos diácidos de ferro;

c) de 0,5 a 10 g de taninos vegetais por litro de solução fosfatizante a base de metais alcalinos ou de amônio;

20 Em uma realização preferencial, a adição de 2 g de tanino de acácia negra por litro de solução fosfatizante a base de zinco.

Em uma realização preferencial, a adição de 2 g de tanino de acácia negra por litro de solução fosfatizante a base de fosfatos diácidos de ferro.

25 Em uma realização preferencial, a adição de 2 g de tanino de acácia negra por litro de solução fosfatizante a base de metais alcalinos ou de amônio.

É um objeto adicional da presente invenção uma superfície revestida por cristais de fosfato de menor tamanho e melhor distribuídos de acordo com a presente invenção.

30 Estes e outros objetos da presente invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no

segmento, e serão descritos a seguir em detalhes suficientes para sua reprodução.

Descrição Detalhada da Invenção

Aditivos redutores de grão de fosfato em processos de fosfatização

5 Os aditivos redutores de grão de fosfato em processos de fosfatização de acordo com a presente invenção compreendem a adição:

a) de 0,5 a 10 g de tanino vegetal condensado por litro de solução fosfatizante a base de zinco;

10 b) de 0,5 a 10 g de tanino vegetal condensado por litro de solução fosfatizante a base de fosfatos diácidos de ferro;

c) de 0,5 a 10 g de tanino vegetal condensado por litro de solução fosfatizante a base de metais alcalinos ou de amônio;

Entende-se por taninos, na presente invenção, quaisquer polifenóis de origem vegetal, do tipo condensado (Acácia, Pinheiro e outros). Em especial,
15 os taninos provenientes da planta Acácia, preferencialmente Acácia negra (*Acacia mearnsii*). Este tanino foi utilizado na presente invenção devido ao seu melhor desempenho em relação aos demais taninos.

Superfície Revestida

20 É um objeto adicional da presente invenção uma superfície revestida por cristais de fosfato menores e melhores distribuídos de acordo com a presente invenção.

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

Exemplo 1.

25 Em um banho de fosfatização contendo di-hidrogênio fosfato de sódio é adicionado o tanino (preferencialmente de acácia negra). Em seguida o pH é ajustado em 3,5 com H_3PO_4 . A placa de aço carbono ABNT 1020 é imersa durante 24h na solução de fosfatização a 25°C. A seguir é retirada do banho e
30 seca em ar quente.

Exemplo 2.

Em um banho de fosfatização contendo óxido de zinco é adicionado o tanino (preferencialmente de acácia negra). A placa de aço carbono ABNT 1020 é imersa durante 10 minutos na solução de fosfatização a 80°C. Em seguida é retirada do banho e seca em ar quente.

5 **Exemplo 3.**

Os taninos ou aditivos foram adicionados nos banhos de fosfatização conforme os dois exemplos acima. Os componentes foram pesados de acordo com as Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Composição do banho do exemplo 1.

Componente	Concentração gL ⁻¹
NaH ₂ PO ₄ .5H ₂ O	10,0
Tanino de acácia	2,0

10

Tabela 2 – Composição do banho do exemplo 2.

Componente	Concentração gL ⁻¹
H ₃ PO ₄	1,75
HNO ₃	20,0
ZnO	11,5
NiSO ₄	0,25
Tanino de Acácia	2,0

15

As superfícies das chapas de aço carbono fosfatizadas com e sem a adição do tanino de acácia nos banhos fosfatizantes foram analisadas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo BSE (*backscattering electrons*). As figuras 1 e 2 mostram as micrografias em diferentes aumentos para as amostras fosfatizadas a partir do banho de fosfatização do exemplo 1 com e sem a adição do tanino de acácia. Conforme as figuras 1 e 2, observamos a redução do tamanho de grão e uma melhor distribuição dos cristais de fosfato na superfície do aço carbono ABNT 1020 para o processo de fosfatização do exemplo 1. As figuras 3 e 4 mostram as micrografias em diferentes aumentos para as amostras fosfatizadas a partir do banho de

20

fosfatização do exemplo 2 com e sem a adição do tanino de acácia. Da mesma maneira, conforme as figuras 3 e 4, observamos a redução do tamanho de grão e uma melhor distribuição dos cristais de fosfato na superfície do aço carbono ABNT 1020 para o processo de fosfatização do exemplo 2.

5 Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outros variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

Descrição detalhada das figuras

10 A Figura 1 mostra a micrografia no modo BSE com aumento de 400 vezes para: (a) Placa de aço carbono ABNT 1020 fosfatizada convencionalmente sem aditivos; (b) Placa de aço carbono ABNT 1020 fosfatizada com a adição de tanino de acácia como aditivo.

15 A Figura 2 mostra a micrografia no modo BSE com aumento de 1600 vezes para: (a) Placa de aço carbono ABNT 1020 fosfatizada a partir de banho de fosfatização a base de metal alcalino e sem aditivos; (b) Placa de aço carbono ABNT 1020 fosfatizada a partir de banho de fosfatização a base de metal alcalino com a adição de tanino de acácia como aditivo.

20 A Figura 3 mostra a micrografia no modo BSE com aumento de 400 vezes para: (a) Placa de aço carbono ABNT 1020 fosfatizada a partir de banho de fosfatização a base de zinco e sem aditivos; (b) Placa de aço carbono ABNT 1020 fosfatizada a partir de banho de fosfatização a base de zinco e com a adição de tanino de acácia como aditivo.

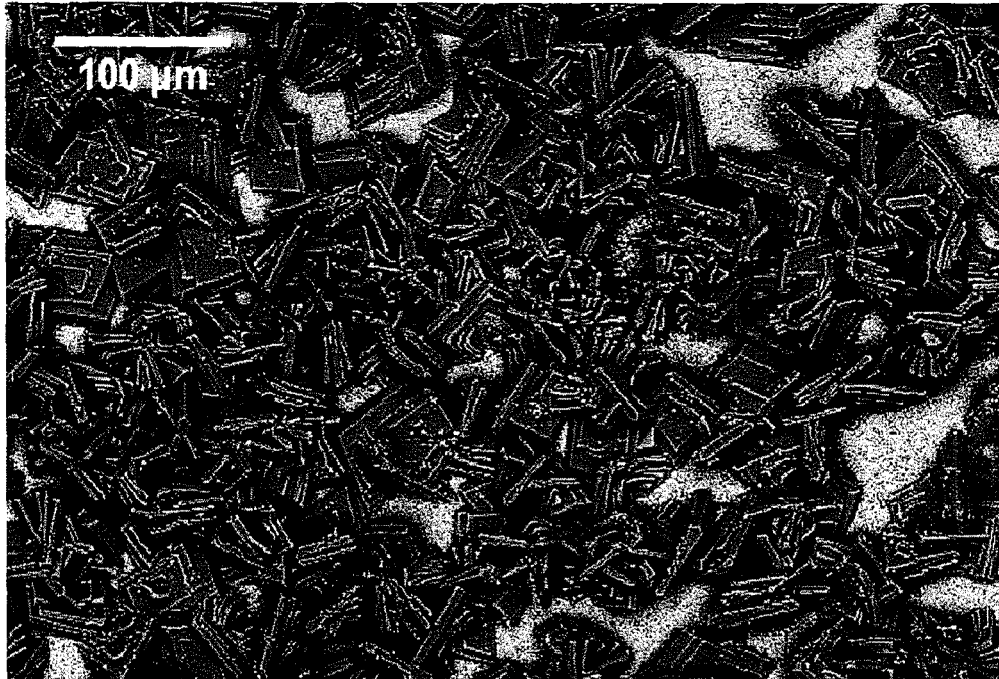
25 A Figura 4 mostra a micrografia no modo BSE com aumento de 1600 vezes para: (a) Placa de aço carbono ABNT 1020 fosfatizada a partir de banho de fosfatização a base de zinco e sem aditivos; (b) Placa de aço carbono ABNT 1020 fosfatizada a partir de banho de fosfatização a base de zinco e com a adição de tanino de acácia como aditivo.

Reivindicações

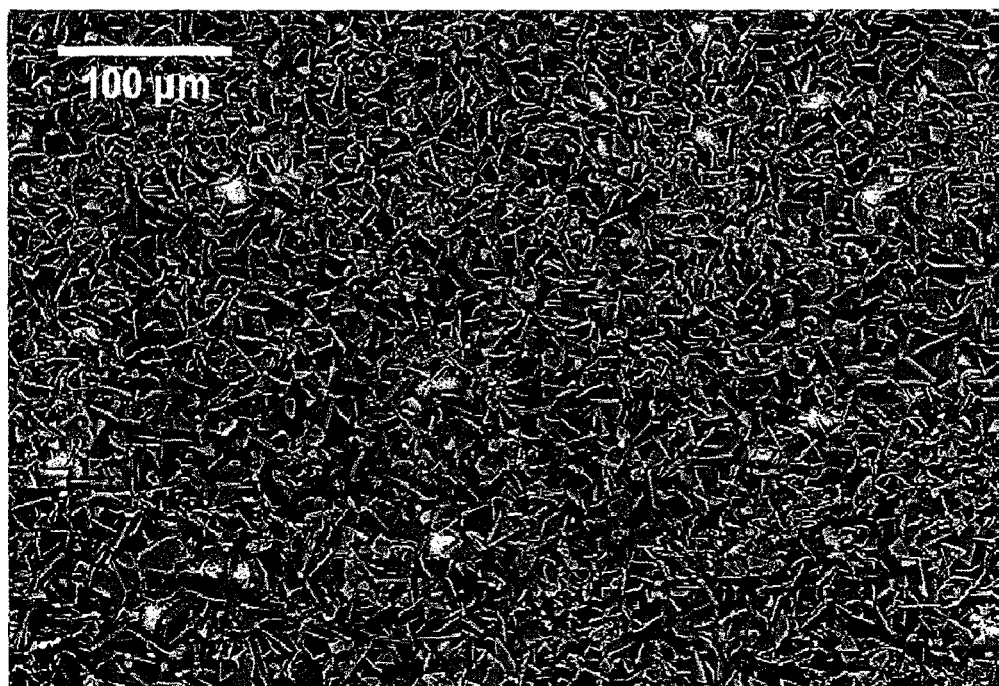
- 1- **Método de redução do tamanho de grãos de cristais de fosfato utilizando Taninos vegetais em processos de fosfatização,** caracterizado por compreender Taninos vegetais do tipo condensado, Acácia, Pinheiro, não limitantes, preferencialmente da acácia negra (*Acacia mearnsii*), como redutores de grãos
- 2- **Método de redução do tamanho de grãos de cristais de fosfato utilizando Taninos vegetais em processos de fosfatização,** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender os taninos vegetais numa faixa de concentração de 0,5 a 10 g por litro de solução fosfatizante a base de zinco e/ ou fosfatos diácidos de ferro e/ ou metais alcalinos ou de amônio utilizados de modo independente ou mistura destes em quaisquer proporções como redutores de grãos de cristais de fosfato.
- 3- **Método de redução do tamanho de grãos de cristais de fosfato utilizando Taninos vegetais em processos de fosfatização,** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender os taninos vegetais numa faixa de concentração de 0,5 a 10 g por litro de solução fosfatizante a base de zinco e/ ou fosfatos diácidos de ferro e/ ou metais alcalinos ou de amônio utilizados de modo independente ou mistura destes em quaisquer proporções como aditivos de melhoria de distribuição de cristais fosfato na superfície do substrato em processos de fosfatização.

- 4- Método de redução do tamanho de grãos de cristais de fosfato utilizando Taninos vegetal em processos de fosfatização, de acordo com as reivindicações 1-3, caracterizado pela superfície do substrato revestida por cristais de fosfato de menor tamanho de grão.**
- 5 **5- Método de redução do tamanho de grãos de cristais de fosfato utilizando Taninos vegetal em processos de fosfatização, de acordo com as reivindicações 1-3, caracterizado pela superfície do substrato ser revestida por cristais melhores distribuídos.**

Figuras

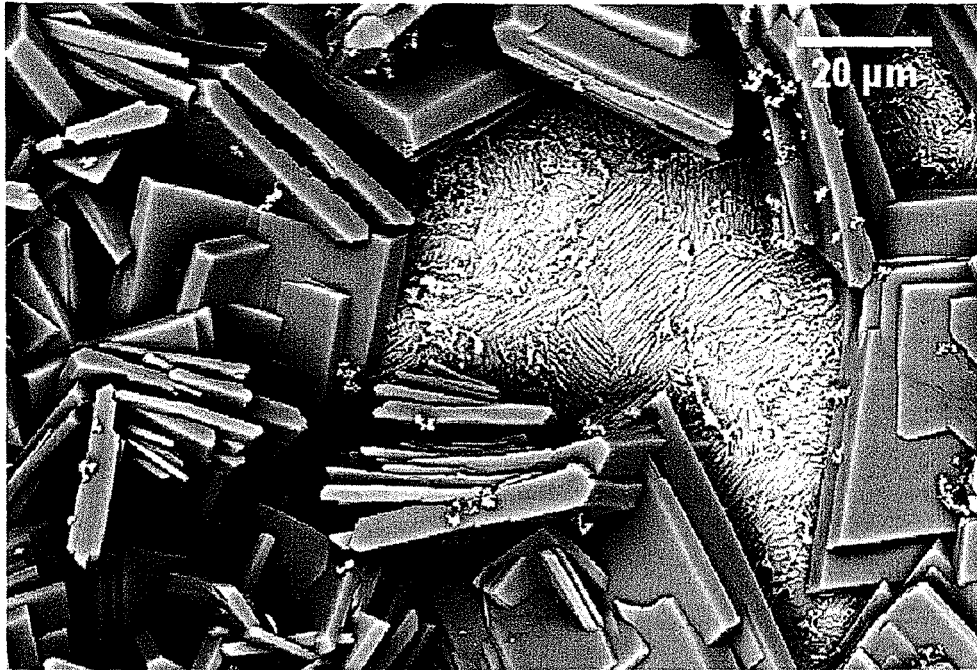


a)

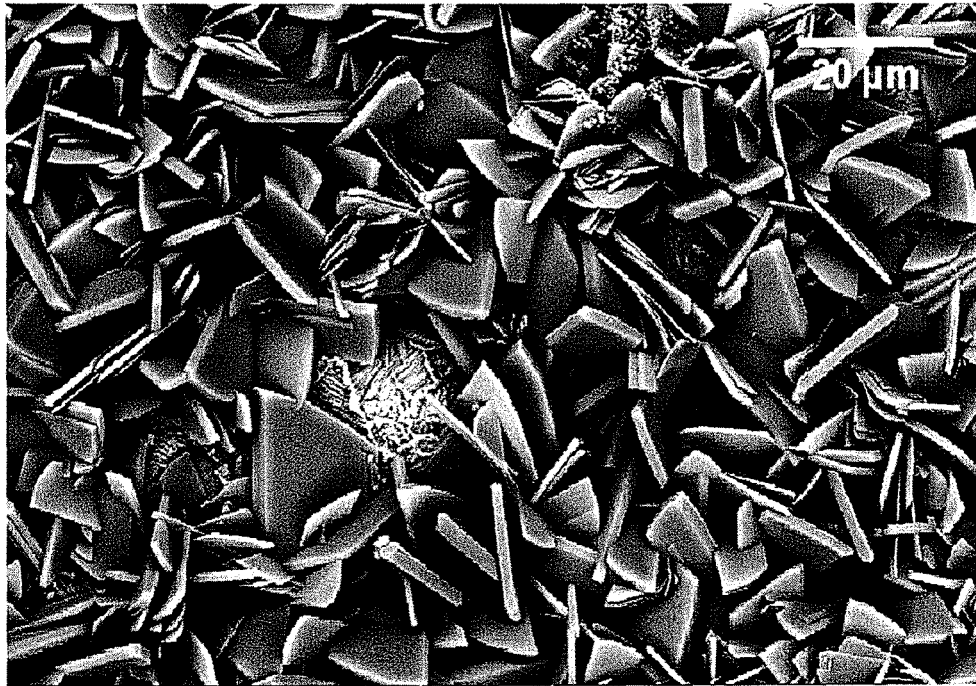


b)

Figura 1



a)



b)

Figura 2



a)



b)

Figura 3



a)



b)

Figura 4

Resumo

**MÉTODO DE REDUÇÃO DO TAMANHO DE GRÃOS DE CRISTAIS DE FOSFATO
UTILIZANDO TANINOS VEGETAIS EM PROCESSOS DE FOSFATIZAÇÃO**

A presente invenção descreve a adição de taninos vegetais do tipo
5 condensado (Acácia, Pinheiro e outros), preferencialmente da acácia negra,
como uma alternativa para reduzir o tamanho de grão dos cristais de fosfato,
melhorar a sua distribuição na superfície do substrato e, desta forma, melhorar
a aderência de revestimentos. Mais especificamente, a presente invenção
oferece uma alternativa livre de restrições ambientais como aditivo de
10 processos de fosfatização na indústria.