



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

(21) BR 102015028182-0 A2

(22) Data do Depósito: 09/11/2015

(43) Data da Publicação: 09/05/2017



* B R 1 0 2 0 1 5 0 2 8 1 8 2 A

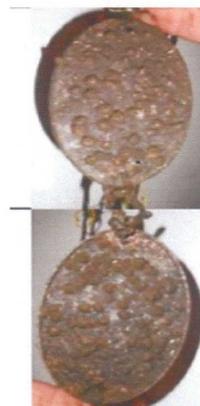
(54) Título: TINTA ANTI-INCRUSTANTE
CONTENDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA
VINÍCOLA E PROCESSO DE PRODUÇÃO

(51) Int. Cl.: C09D 5/16

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE
PERNAMBUCO- UFPE

(72) Inventor(es): KÁTIA APARECIA DA SILVA
AQUINO; TELMA MARIA GUEDES DA SILVA;
TÂNIA MARIA SARMENTO DA SILVA;
PATRÍCIA LOPES BARROS DE ARAÚJO;
ELMO SILVANO DE ARAÚJO

(57) Resumo: TINTA ANTI-INCRUSTANTE
CONTENDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA
VINÍCOLA E PROCESSO DE PRODUÇÃO.
Referem-se a processo de produção e tinta anti-
incrustante aplicada em estruturas submersas,
obtida de resíduo agroindustrial da indústria
vinícola, principalmente, mas não restrito à uvas
das variedades Itália e Shiraz, ricos em
compostos orgânicos fenólicos, e sua
composição compreende pigmento, derivado
cúprico, entre 1 e 20 %, em volume, carbonato
de cálcio, entre 1 e 15% em volume, resina de
pinheiro (colofônio) entre 5 e 20%, estearato de
alumínio, 25 sobre a massa total, solvente
(xileno/benzina 4:1) 50% em volume.



TINTA ANTI-INCRUSTANTE CONTENDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA VINÍCOLA E PROCESSO DE PRODUÇÃO

[001] O presente relatório revela componentes anti-incrustantes obtidos do resíduo de uva (*Vitis sp.*) como material básico, para o desenvolvimento de tinta à base de água ou de solventes orgânicos. A tinta aditivada com estes componentes poderá ser utilizada em cascos de embarcações, tanques, redes, metais e outros com o objetivo de evitar a adesão e proliferação de organismos como cracas, mexilhões, caramujos, crustáceos em geral e outros nas suas respectivas paredes. Trata-se de produto de alto consumo, ambientalmente amigável e eficiente.

[002] O produto e processo de produção apresentados se referem a componentes para tinta anti-incrustante aplicada em estruturas submersas, obtidos de resíduo agroindustrial da indústria vinícola, principalmente, mas não restrito a uvas das variedades Itália e Shiraz, ricos em compostos orgânicos fenólicos.

[003] Na literatura brasileira de patentes não foram encontrados registro de componente ativo para tintas anti-incrustantes similar ao aqui apresentado, utilizando resíduo industrial. A patente BR 102012001393 relata um agente anti-incrustante compreendendo taninos (do tipo condensado e hidrolisável), tanato de cobre (TC) ou tanato de ferro obtidos a partir de taninos de Acácia, Pinheiro, Castanheira, Tara e outros, porém não há porcentagem nem a caracterização dos taninos retirados das espécies vegetais utilizados na tinta. Por outro lado, na literatura internacional de patentes não foram encontrados registros com este teor.

[004] Tintas e revestimentos são produtos comerciais de largo uso em todo o mundo e movimentam mais de 5 bilhões de dólares ao ano só nos EUA. A grande variedade de formulações disponível no mercado atende às mais diversas necessidades de aplicações e custos. Entretanto, durante esta primeira década do séc. XXI, exigências ambientais têm começado a impor novos padrões para as formulações de tintas e revestimentos, tanto no Brasil quanto no resto do mundo. Novas legislações propostas em diversos países seguem a tendência de limitar ou banir o uso de substâncias que vêm sendo utilizadas há anos ou mesmo séculos, para a proteção de superfícies.

[005] Dentre os diversos grupos de contaminantes orgânicos potencialmente danosos a ecossistemas aquáticos, despontaram nos últimos anos os biocidas utilizados como princípio ativo de tintas anti-incrustantes. Essas tintas são aplicadas como sistemas de proteção, com a finalidade de combater a formação e o estabelecimento de comunidades bioincrustantes (fouling) sobre superfícies expostas à água. Usualmente, tintas anti-incrustantes são aplicadas em embarcações comerciais e de passeio, plataformas petrolíferas, tubulações submarinas, comportas de represas, tanques destinados à aquicultura, dentre outras estruturas.

[006] Em virtude da constante pressão internacional sobre a utilização de tintas anti-incrustantes, a indústria naval tem frequentemente buscado alternativas ambientalmente amigáveis. Entre essas iniciativas destacam-se o desenvolvimento de tintas anti-incrustantes à base de produtos naturais e os revestimentos livres de biocidas.

[007] Na busca de alternativas menos poluentes, vários tipos de

compostos naturais vêm sendo testados em formulações anti-incrustantes, dentre estes compostos estão os taninos. Os taninos (proantocianidinas) são oligômeros de flavan-3-ol com uma média de polimerização variando de 2 a >15 unidades e com massa molecular variando de 578 a >5000 Da (Labarbe, B., Cheynier, V., Brossaud, F., Souquet, J. M., Moutounet, M. Quantitative fractionation of grape proanthocyanidins according to their degree of polymerization. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 47, 2719- 2723, 1999; Prieur, C., Rigaud, J., Cheynier, V., Moutounet, M. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochemistry*, 36, 781-784, 1994; Sun, B., Leandro, C., Ricardo da Silva, J., Spranger, I. Separation of grape and wine proanthocyanidins according to their degree of polymerisation. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1390-1396, 1998). A ação anti- incrustante de taninos é conhecida desde os anos de 1950 (Knowles, E. & White, T. The Protection of Metals with Tannins, *Journal of the Oil and Color Chemists Association*, 41, 10, 1958) e há relatos de estudos com substâncias pertencentes a esta classe de produtos naturais, extraídas de plantas de diferentes espécies (Noor Idora, M. S., Ferry, M., Wan, W.B., Nik, Jasnizat, S. Evaluation of tannin from *Rhizophora apiculata* as natural antifouling agents in epoxy paint for marine application, *Progress in Organic Coatings*, 81, 125-131, 2015) . Tintas anti-incrustantes à base de taninos podem ser uma alternativa eficaz e ambientalmente amigável às tintas anti-incrustantes comerciais. Um dos inconvenientes dos taninos é a solubilidade em água, que acelera a lixiviação deste aditivo da superfície pintada para o meio. Uma solução interessante é a reação de taninos com pequenas proporções de íons Cu^{2+} que resulta em

complexos de tanato de cobre de baixa solubilidade em água e associam as atividades anti-incrustantes do tanino e do cobre em um único aditivo, que pode ser incorporado a tintas da mesma forma que outros aditivos insolúveis comuns, como os pigmentos (Andrade, J. M., Ferreira, C. A., Prevedello, A. L. A., Oliveira, L. S. Síntese e Caracterização de Pigmento Antifouling não Convencional a Base de Tanino. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2010).

[008] O grande problema da utilização de taninos é o acesso à fonte natural de onde eles podem ser extraídos. Alguns utilizam taninos extraídos de cascas de árvores adultas, o que exige dano, em certa extensão, ao vegetal.

[009] A presente proposta sugere a utilização de extratos do bagaço da uva (resíduo) oriundo do processo da fabricação do vinho em vinícolas da Região do Vale do São Francisco, que são ricos em fenólicos e não estão ainda inseridos em nenhuma cadeia produtiva de aproveitamento de resíduos, até onde temos conhecimento. O produto, descrito neste relatório, revela uma preparação de tinta à base de extratos ambientalmente amigáveis de resíduos da indústria vinícola.

[0010] O Vale de São Francisco engloba cidades entre Pernambuco e Bahia. A região caminha para ser um dos importantes produtores vitivinícolas do país. Responsável por 99% da uva de mesa exportada pelo Brasil e pela produção de 6 milhões de litros de vinhos finos por ano. A vinicultura pernambucana/baiana já detém 15% do mercado nacional e emprega diretamente 30 mil pessoas naquela região, única do mundo a produzir duas safras e meia por ano. Os compostos fenólicos estão presentes em maior

quantidade principalmente nas sementes da uva. No processo de vinificação estes compostos são extraídos da uva e o álcool produzido na fermentação ajuda neste processo. O conteúdo de fenólicos que resta no bagaço e o teor inicial que contém a uva do Vale de São Francisco são interesses deste estudo. O bagaço é um subproduto da vinificação que geralmente é desprezado na natureza. Apesar de se tratar de um resíduo biodegradável, o acúmulo deste produto pode se tornar um sério problema ambiental, já que precisa de um tempo mínimo para ser mineralizado. A invenção objetiva caracterizar quimicamente os resíduos provenientes da indústria vinícola especificamente da região do Vale do São Francisco e utilizar estes resíduos na indústria como aditivos de tintas anti-incrustantes possibilitando a população desta região, conhecer melhor seus produtos e oferecer uma oportunidade de agregar valor a sua indústria vinícola com ampliação do seu mercado de trabalho.

[0011] Os compostos obtidos a partir dos resíduos são de baixo custo, eficazes e ambientalmente amigáveis.

[0012] O aditivo, objeto reivindicado neste relatório, tem aplicação direta na indústria de tintas. Já a tinta, produzida pelo método descrito neste relatório, tem aplicação direta na indústria naval para proteção de cascos contra proliferação de micro-organismos. Além disso, as vinícolas podem agregar valor comercial ao resíduo de uva produzido com um impacto na economia local e geração de novos empregos.

[0013] A Figura 1 representa evidências da ação da tinta no controle da proliferação de cracas: a) Branco (placa pintada com tinta sem aditivo antiincrustante); b) Placa pintada com Tinta contendo complexo de resíduo de

uva com cobre; c) Placa pintada com tinta contendo complexo obtido de tanino comercial (Controle positivo).

[0014] A tinta anti-incrustante compreende: pigmento anti-incrustante derivado cúprico do resíduo da uva e cobre, entre 1 e 20 %, em volume, carbonato de cálcio, entre 1 e 15% em volume, resina de pinheiro (colofônio) entre 5 e 20%, estearato de alumínio, 25 sobre a massa total, solvente (xileno/benzina 4:1) 50% em volume. Os sólidos foram triturados em moinho de bolas de porcelana por 24h e peneirados em tamiz mesh 50. O solvente foi acrescentado à mistura de sólidos e a suspensão foi mantida em agitação por 48h, em temperatura ambiente. Corpos de prova foram preparados para realização do teste de imersão no litoral do Rio Grande do Norte, em Extremoz. O experimento foi realizado em tanques na unidade experimental do setor de pesca da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. O local foi escolhido por ser rico em nutrientes e por apresentar proliferação rápida de cracas. As placas de acrílico e de (8cm×16cm) foram previamente lixadas, lavadas com detergente e álcool e secas ao ar. Em seguida a formulação com o complexo de cobre foi aplicada sobre as superfícies das placas, obtendo-se camadas uniformes. A tinta apresentou boa homogeneidade. O experimento foi realizado em três tempos diferentes utilizando concentrações diferentes do complexo de cobre com o resíduo. Como controle positivo foi utilizado o tanato de cobre, já conhecido por apresentar atividade antifouling (Noor Idora, M. S., Ferry, M., Wan, W.B., Nik, Jasnizat, S. Evaluation of tannin from *Rhizophora apiculata* as natural antifouling agents in epoxy paint for marine application, *Progress in Organic Coatings*, 81, 125-131, 2015). Todos os experimentos foram realizados em triplicata e as

placas foram colocadas em profundidades de 0,5 e 1,0 m de profundidade. Na Figura 1 do Anexo A é possível observar a diferença entre as placas pintadas com a base da tinta sem o aditivo anti-incrustante (branco) e as placas pintadas com a formulação anti-incrustante. É interessante notar que a atividade anticraca do complexo resíduo-cobre foi melhor que o tanato de cobre utilizado como controle positivo. Este resultado mostra a eficácia da tinta desenvolvida e revelada neste relatório. A parte experimental para obtenção dos extratos e derivados (aditivos) foi realizada no Laboratório de Bioprospecção Fitoquímica, Universidade Federal Rural de Pernambuco.

[0015] O procedimento experimental representativo otimizado para o processo em questão: os extratos ricos em fenólicos foram obtidos do resíduo da uva (compreendendo de gainha, cascas e sementes). A extração foi realizada com misturas de acetona:água (variando entre proporções de 7:3 até 1:1) ou etanol:água (variando entre proporções de 8:2 a 1:1). Em especial, foram utilizados os extratos mais ricos em fenólicos, preferencialmente os das variedades Itália e Shiraz (*Vitis sp.*), constituindo de 10-42% de fenólicos. Destes fenólicos, para os resíduos das uvas Itália e Shiraz 0,3-0,6% pertencem a classe dos flavonóides, 3-13 % são taninos hidrolisáveis e 3-20 % são taninos condensados e para o resíduo da uva Shiraz 20% é composto ainda de antocianinas monoméricas. Para a análise dos fenólicos foi utilizado o método de Folin-Ciacauteau (Slinkard, K., & Singleton, V. L. Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods, *American Journal of Enology and Viticulture*, 28, 49-55, 1977) e para os flavonóides e taninos foi de acordo com Vermerris, W. & Nicholson, R. *Phenolic compound biochemistry*, Springer,

The Netherlands, 2006. Mais precisamente para análise dos componentes foi utilizada a extração em SPE (extração em fase sólida) e cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV com arranjo de diodo (CLAE-DAD).

[0016] Na preparação dos derivados foi utilizada a seguinte metodologia: Para a síntese dos compostos de cobre, foram utilizados 20-40 g dos extratos dos bagaços da uvas em 200-400 mL de água quente a aproximadamente 60°C. Esta solução, simultaneamente, com 40-80 mL de uma solução de sulfato cúprico 1,0 M, foram adicionadas a um Becker, contendo uma solução de Hidróxido de sódio (NaOH) 0,04 M, previamente aquecido até 60°C. A mistura então permaneceu sob temperatura de 60°C e agitação constante, até a precipitação do derivado metálico (Perez, M., Blustein, G., Garcia, M., Del Amo, B., Stupak, M. Cupric tannate: a low copper content antifouling pigment. *Progress in Organic Coatings*, 55:311-331, 2006). Após a precipitação, o pH foi ajustado até aproximadamente 5,5 com solução de hidróxido de potássio (KOH) 40% filtrado e o precipitado formado foi recolhido, lavado com água destilada e seco. Como controle positivo, foram preparados derivados de cobre do ácido tânico P.A. (MERCK), seguindo o procedimento acima descrito. A presença do derivado com cobre foi observada pela análise dos espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR, obtido com pastilha KBr). Para o espectro dos extratos dos resíduos foram observados as bandas de absorção em torno de 1723 cm⁻¹ (C=O) e em 2379 cm⁻¹ (OH) para grupos carboxilas dos derivados de ácidos carboxílicos, como também as bandas de absorção para carboxilas conjugadas dos possíveis flavonoides em 1611 cm⁻¹. Esta última banda de C=O permaneceu nos derivados com cobre. As novas bandas de absorção foram

verificadas em 1442 e 1524 cm^{-1} (estiramento simétrico e assimétrico para COO^- , respectivamente), estas últimas bandas reforçam a interação entre os íons cobre e os grupos carboxilatos presente no resíduo. A quantidade do cobre complexado nos extratos compreende de 34 a 39 %. A quantidade de cobre foi analisada por absorção atômica.

[0017] Lista de referências bibliográficas

[0018] Andrade, J. M., Ferreira, C. A., Prevedello, A. L. A., Oliveira, L. S. Síntese e Caracterização de Pigmento Antifouling não Convencional a Base de Tanino. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2010.

[0019] Knowles, E., White, T. The Protection of Metals with Tannins, *Journal of the Oil and Color Chemists Association*, 41, 10-23, 1958.

[0020] Labarbe, B., Cheynier, V., Brossaud, F., Souquet, J. M., Moutounet, M. Quantitative fractionation of grape proanthocyanidins according to their degree of polymerization. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 47, 2719-2723, 1999.

[0021] Noor Idora, M. S., Ferry, M., Wan, W.B., Nik, Jasnizat, S. Evaluation of tannin from *Rhizophora apiculata* as natural antifouling agents in epoxy paint for marine application. *Progress in Organic Coatings*, 81, 125-131, 2015.

[0022] Perez, M., Blustein, G., Garcia, M., Del Amo, B., Stupak, M. Cupric tannate: a low copper content antifouling pigment. *Progress in Organic Coatings*, 55:311-331, 2006.

[0023] Prieur, C., Rigaud, J., Cheynier, V., Moutounet, M. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochemistry*, 36, 781-784, 1994.

[0024] Slinkard, K., Singleton, V. L. Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods, *American Journal of Enology and Viticulture*, 28, 49-55, 1977.

[0025] Sun, B., Leandro, C., Ricardo da Silva, J., Spranger, I. Separation of grape and wine proanthocyanidins according to their degree of polymerisation. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1390-1396, 1998.

[0026] Vermerris, W., Nicholson, R. *Phenolic compound biochemistry*, Springer, The Netherlands, 2006.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE TINTA ANTI-INCRUSTANTE CONTENDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA VINÍCOLA caracterizado por compreender as seguintes etapas:

a) extração de substâncias fenólicas de fontes vegetais por misturas de acetona:água (variando entre proporções de 7:3 até 1:1) ou etanol:água (variando entre proporções de 8:2 a 1:1),

b) síntese de compostos de cobre por 20-40 g dos extratos dos bagaços das uvas em 200-400 mL de água a 60°C, simultaneamente, com 40 a 80 mL de uma solução de sulfato cúprico 1,0 M, é adicionado em um recipiente, contendo uma solução de Hidróxido de sódio (NaOH) 0,04 M, previamente aquecido até 60°C sendo mistura mantida sob temperatura de 60°C e agitação constante, até a precipitação do derivado metálico,

c) ajuste do pH até 5,5 com solução de hidróxido de potássio (KOH) 40% filtrado e o precipitado formado é recolhido, lavado com água destilada e seco,

d) triturar os sólidos em moinho de bolas por 24h e peneirados em tamiz mesh 50,

e) acrescentar o solvente à mistura de sólidos da etapa d) e a suspensão é mantida em agitação por 48h, em temperatura ambiente.

2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE TINTA ANTI-INCRUSTANTE CONTENDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA VINÍCOLA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelas substâncias fenólicas de fontes vegetais serem obtidos do resíduo da uva, compreendendo gainha, cascas e sementes.

3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE TINTA ANTI-INCRUSTANTE CONTENDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA VINÍCOLA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos extratos dos bagaços das uvas serem extraídos, preferencialmente de uvas das variedades Itália e Shiraz (*Vitis* sp.).

4. TINTA ANTI-INCRUSTANTE CONTENDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA VINÍCOLA produzida pelo processo da reivindicação 1, caracterizada por compreender: pigmento anti-incrustante, derivado cúprico, entre 1 e 20 %, em volume, carbonato de cálcio, entre 1 e 15% em volume, resina de pinheiro (colofônio) entre 5 e 20%, estearato de alumínio, 25 sobre a massa total, solvente (xileno/benzina 4:1) 50% em volume.

5. TINTA ANTI-INCRUSTANTE CONTENDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA VINÍCOLA de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo derivado cúprico ser do resíduo de uva com cobre.

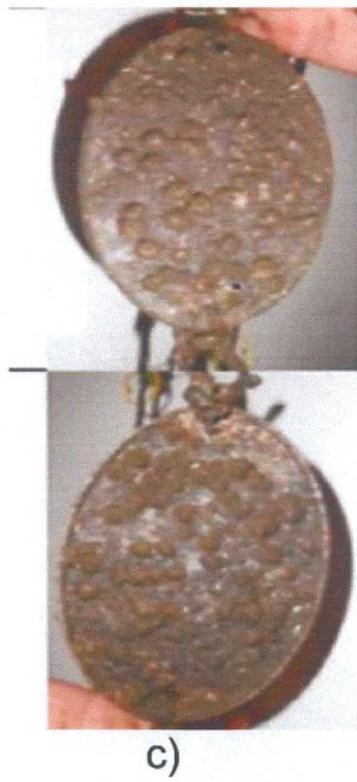
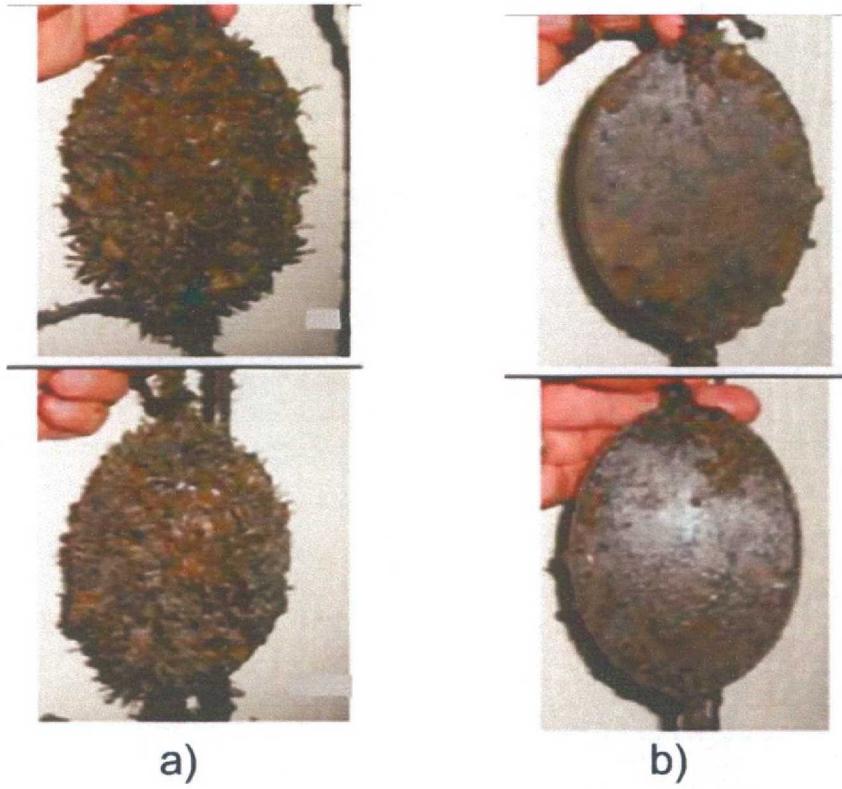


Fig. 1

RESUMO

TINTA ANTI-INCRUSTANTE CONTENDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA VINÍCOLA E PROCESSO DE PRODUÇÃO

Referem-se a processo de produção e tinta anti-incrustante aplicada em estruturas submersas, obtida de resíduo agroindustrial da indústria vinícola, principalmente, mas não restrito à uvas das variedades Itália e Shiraz, ricos em compostos orgânicos fenólicos, e sua composição compreende pigmento, derivado cúprico, entre 1 e 20 %, em volume, carbonato de cálcio, entre 1 e 15% em volume, resina de pinheiro (colofônio) entre 5 e 20%, estearato de alumínio, 25 sobre a massa total, solvente (xileno/benzina 4:1) 50% em volume.

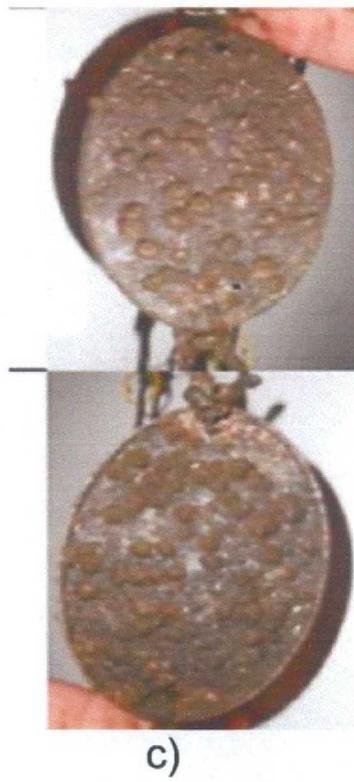
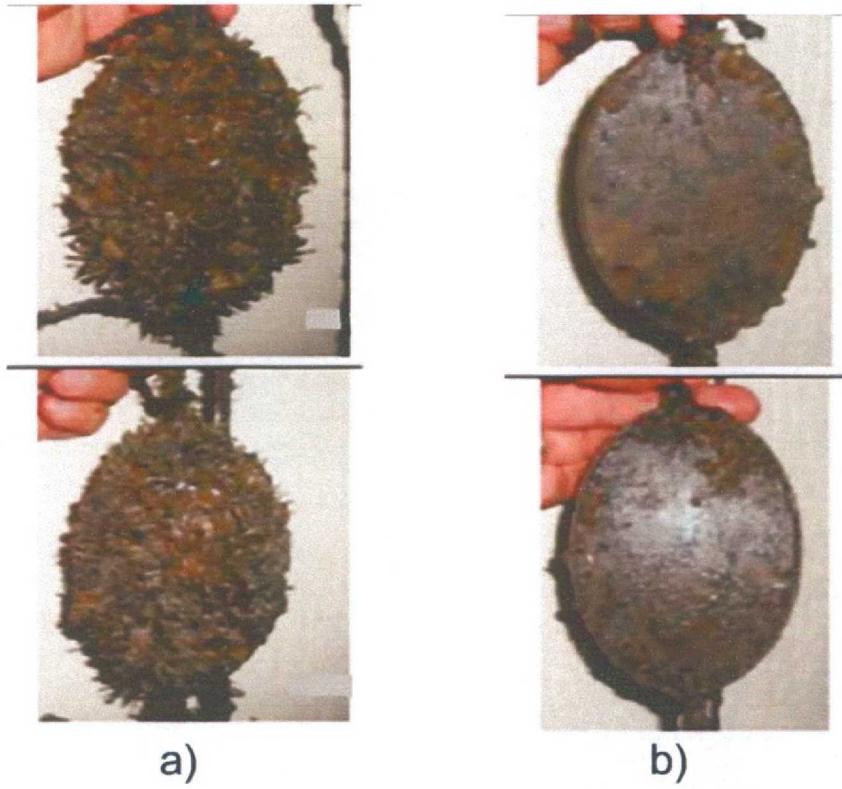


Fig. 1