

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Revestimento Protetor Contra Corrosão Contendo Nanopartículas de ZnO

Marcos Vinicius Sulzbach Rauber¹, Ester Schmidt Rieder²,
Fernando Rodrigues Eisele³, Célia de Fraga Malfatti⁴

Abstract

This work presents the development of a composite coating produced by the incorporation of nanoparticles of zinc oxide in an organic resin, aiming to obtain a coating for metallic materials with anticorrosive properties. Nanoparticles of zinc oxide were inserted in a melamine-formaldehyde resin and further incorporated in a primer (aqueous coating). Two kinds of zinc oxide particles were used: commercial (medium size: 100 nm) and produced in laboratory (medium size: 10 nm). The last one was synthesized by the reaction between zinc acetate and potassium hydroxide, in ethanolic media. Coatings with different contents of composite material (nano-ZnO in resin) were produced and used over AISI 1010 carbon steel plates. Particles dispersion in the coating and the corrosion resistance of the coated steel were analyzed. Transmission electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy and accelerated corrosion testing in salt spray chamber were used. The microscopy images showed that the particles were well dispersed in the coating, which is an indication that a nanocoating was produced. The coatings containing nanoparticles of zinc oxide resulted in specimens more resistant to corrosion, compared to the ones without particles.

Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um revestimento compósito formado pela incorporação de nanopartículas de óxido de zinco em uma resina orgânica, visando obter um revestimento para materiais metálicos com propriedades anticorrosivas. As nanopartículas de óxido de zinco foram inseridas em uma resina melamina-formaldeído e posteriormente incorporadas a um primer (revestimento aquoso). Foram utilizados dois tipos de partículas de óxido de zinco: comercial (com tamanho médio: 100 nm) e produzido em laboratório (com tamanho médio: 10 nm). Este, sintetizado a partir da reação, em solução etanólica, entre acetato de zinco e hidróxido de potássio. Foram produzidos revestimentos contendo diferentes teores de material compósito (nano-ZnO em resina), os quais foram aplicados sobre chapas de aço-carbono AISI 1010. Aspectos, como dispersão das nanopartículas no revestimento e resistência à corrosão do substrato metálico revestido com esses filmes, foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão e ensaios de corrosão, respectivamente. Foram utilizados espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaios acelerados em câmara

¹ Mestre, Químico, PPGEAM - ULBRA

² PhD, Engenharia de Materiais, PPGEAM - ULBRA

³ Iniciação Científica, Química, ULBRA

⁴ Doutora, Engenharia de Materiais, UFRGS

de névoa salina para avaliar a resistência à corrosão. A dispersão das nanopartículas no revestimento mostrou-se adequada, indicando que um nanorevestimento foi obtido. Os revestimentos contendo nanopartículas de ZnO resultaram em corpos-de-prova mais resistentes à corrosão, comparados aos similares sem as nanopartículas.

Palavras-chave: nanorevestimento, revestimento compósito, corrosão, óxido de zinco, tinta aquosa.

Introdução

O presente estudo tem como objetivo o desenvolvimento de um compósito, formado por nano-óxido de zinco e resina melamina-formaldeído, destinado ao uso em tinta alquídica aquosa para proteção à corrosão de aço-carbono.

Nas últimas décadas, é crescente o desenvolvimento de pinturas com menor teor de compostos orgânicos voláteis que visam reduzir as emissões de substâncias potencializadoras do efeito estufa, e agressoras à camada de ozônio. Desta forma, o progressivo emprego de novas tecnologias nos revestimentos orgânicos, tais como tintas em pó, aquosas, alto-sólidos e isentas de solventes, conduz à redução no percentual de produtos convencionais base solvente. Contudo, a redução de solventes orgânicos nas pinturas pode refletir em propriedades importantes dos revestimentos, tais como: resistência mecânica, resistência à corrosão, resistência química e características estéticas. A baixa resistência à corrosão é especialmente verificada em produtos com base aquosa e de alto-sólidos, tornando-se, desta forma, um limitante para o emprego dessas tecnologias.

As resinas alquídicas, polímeros constituídos principalmente de matérias-primas provenientes de fontes renováveis, apresentam, como característica geral, resistência à corrosão inferior à alcançada pelos similares de origem não renovável. Pesquisas recentes (1-7) apresentam a possibilidade de elevar a resistência à corrosão de substratos ferrosos recobertos com tintas contendo nanopartículas, em diversos sistemas resínicos, modificados com nano-óxidos. Considerando-se que em revestimentos alquídicos para proteção anticorrosiva, formulados com pigmentos básicos, como, por exemplo, o óxido de zinco, a resistência à corrosão pode ser maximizada pelo efeito sinérgico resina-pigmento.

Neste contexto, este estudo visou o desenvolvimento de um processo de síntese para o nano-óxido de zinco, e nanocompósito formado pelo nano-ZnO sintetizado e resina melamina-formaldeído, em solução etanólica. O desenvolvimento deste nanomaterial visa apresentar uma nova alternativa para a indústria de tintas, destinada à formulação de tintas anticorrosivas aquosas de secagem em estufa, somando as potencialidades dos nanocompósitos, aos efeitos sinérgicos do nano-ZnO em combinação com resinas alquídicas.

Método

Os revestimentos compósitos foram produzidos pela incorporação de nanopartículas de óxido de zinco em uma solução etanólica de melamina-formaldeído (Cymel 325, fornecida pela Cytec). Dois tipos de nano-óxido de zinco foram utilizados: comercial (Dalian Zinc Oxide Co. Ltd.), com tamanho médio de partícula de 100 nm, e produzido em laboratório, com tamanho médio de 10 nm. Este último, obtido pela reação entre acetato de zinco e solução alcalina em banho de ultra-som, conforme já descrito em publicações anteriores (8,9). O nano-óxido de zinco produzido em laboratório foi adicionado à resina após a síntese, estando

o mesmo ainda em solução etanólica. Contaminantes, como íons potássio e acetato, foram removidos por processos de lavagem em etanol e centrifugação. A análise da dispersão das nanopartículas na resina foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (EM208S - Philips).

O nano-óxido de zinco, produzido e comercial, foi incorporado ao produto denominado 26WB132 – primer-acabamento aquoso preto de secagem em estufa, fabricado pelas Tintas Killing, em teores de 0,5 % e 1 % m/m.

Para a determinação da resistência à corrosão dos revestimentos compósitos, corpos-de-prova foram confeccionados. Os revestimentos, contendo diferentes teores de nano-óxido de zinco, foram aplicados sobre substratos de aço-carbono AISI 1010, por aspersão. Após o processo de secagem em estufa a 140 °C por 30 minutos, os corpos-de-prova foram submetidos a ensaios de névoa salina e análise de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os ensaios de névoa salina foram realizados segundo a norma ASTM B117 (10) por 168 horas, com análise segundo as normas ASTM D714 (11), D1654 (12) e D610 (13), e os espectros de impedância foram obtidos no potencial de circuito aberto, em solução de NaCl 0,6 mol.L⁻¹, pH 7,0, na faixa de frequência entre 10 kHz e 10 mHz e amplitude de 10 mV.

Resultados e Discussão

A incorporação direta do nano-óxido de zinco produzido em laboratório na solução etanólica da resina, sem passar pelo processo de secagem (ainda em etanol), apresentou-se satisfatória. A Figura 1 apresenta uma imagem representativa da distribuição homogênea das nanopartículas na resina melamina-formaldeído Cymel 325. Este processo de dispersão difere daquele utilizado pelos grupos de Yang (2) e Dhoke (5,6), que adicionaram o nanopigmento à resina na forma de pó. A dispersão em fase líquida possivelmente reduz as chances de aglomeração das partículas, por manter as partículas solvatadas.

Os nanocompósitos preparados apresentam dispersão similar aos preparados por outros pesquisadores que incorporaram nano-óxido de zinco a diferentes polímeros, como, por exemplo, à poli(óxido de etileno) e poli(vinilpirrolidona) (14-16). A morfologia e a dimensão dos nano-ZnO obtidos por estes pesquisadores são similares aos observados neste estudo, com partículas de aproximadamente 10 nm, dispersas adequadamente no polímero, e apresentando reduzida aglomeração.

A inserção das nanopartículas de óxido de zinco produzido resultou em corpos-de-prova mais resistentes ao ambiente salino, de acordo com os resultados de névoa salina apresentados na Tabela 1. Os corpos-de-prova contendo 0,5 % e 1 % m/m das nanopartículas produzidas (tamanho médio da partícula: 10 nm) no revestimento apresentaram corrosão subcutânea média de 2,0 mm e 3,8 mm, respectivamente, enquanto que os revestimentos sem a presença das partículas apresentaram corrosão subcutânea de 5,5 mm, após 168 horas de ensaio em câmara de névoa salina. Já os corpos-de-prova revestidos com o nanocompósito contendo as nanopartículas comerciais (tamanho médio da partícula: 100 nm) não apresentaram melhoria em relação ao revestimento sem o nano-ZnO. Estes apresentaram corrosão subcutânea média de 7,0 mm e 8,8 mm, para os corpos-de-prova contendo 0,5 % e 1 %, respectivamente. A presença das partículas, porém, parece não alterar significativamente o surgimento de bolhas no revestimento. Os revestimentos com nanopartículas indicam, no entanto, uma tendência a empolamento médio e médio denso, enquanto que os sem partículas a médio denso e denso, segundo a classificação da norma ASTM D714 (11), que considera F: fraco, M: médio, MD: médio-denso e D: denso. A área corroída dos revestimentos contendo nanopartículas

produzidas, no entanto, é três vezes menor do que a dos revestimentos sem partículas, apresentando até 0,01 % e 0,03 % de área corroída, respectivamente, após 168 horas em névoa salina. A infiltração média, segundo a norma ASTM D1654 (12), apresentou-se menor nos corpos-de-prova com inserção de partículas, 2,6 mm, comparadas aos sem partículas, 3,6mm. Os resultados dos ensaios acelerados em névoa salina indicam que os revestimentos contendo nanopartículas apresentaram maior resistência à corrosão, comparados aos sem partículas, sendo os melhores resultados alcançados com os corpos-de-prova contendo 0,5 % do nano-ZnO produzido.

Os espectros de impedância eletroquímica, apresentados na forma de diagramas de Nyquist, concordam com as observações realizadas nos ensaios de névoa salina. Os corpos-de-prova revestidos com nanocompósitos, contendo nano-ZnO produzidos ou comerciais, apresentaram uma impedância superior comparada aos revestimentos sem partículas, Figuras 2 e 3.

Os resultados indicam que é possível melhorar as características anticorrosivas de revestimentos base aquosa pela inserção de partículas de nano-óxido de zinco.

Conclusões

Os resultados dos ensaios acelerados em névoa salina indicam que os revestimentos contendo 0,5 % do nano-ZnO produzido apresentaram-se mais resistentes a corrosão, comparados aos demais revestimentos testados.

Os corpos-de-prova revestidos com nanocompósitos, contendo nano-ZnO produzidos ou comerciais, apresentaram uma impedância superior comparada aos revestimentos sem partículas.

É possível melhorar as características anticorrosivas de revestimentos base aquosa pela inserção de partículas de nano-óxido de zinco.

Referências Bibliográficas

1. ROHM and HAAS COMPANY. Dennis Paul Lorah, Robert Victor Slone. Emulsion Polymerization Methods Involving Lightly Modified Clay and Compositions Comprising Same. **US 6759463 B2**, 6 Jul. 2004.
2. YANG, L. H., LIU, F. C., HAN, E. H. Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, p. 91-98. 2005.
3. YU, H. J., WANG, L., SHI, Q., JIANG, G. H., ZHAO, Z. R., DONG, X. C. Study on nano-CaCO₃ modified epoxy powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 55, p. 296-300. 2006.
4. SHI, H., LIU, F., HAN, E., WEI, Y. Effects of nano pigments on the corrosion resistance of Alkyd Coating. **Journal of Material Science Technology**, v. 23, n. 4, p. 551-558. 2007.
5. DHOKE, S. K., BHANDARI, R., KHANNA, A. S. Effect of nano-ZnO addition on the silicone-modified alkyd-based waterborne coatings on its mechanical and heat resistance properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 39-46. 2009.

6. DHOKE, S. K., KHANNA, A. S., SINHA, T. J. M. Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 371-382. 2009.
7. BOURLINOS, A. B., GIANNELIS, E. P., ZHANG, Q., ARCHER, L. A., FLOUDAS, G., FYTAS, G. Surface-functionalized nanoparticles with liquid-like behavior: The role of the constituent components. **The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics**, v. 20, p. 109-117. 2006.
8. RAUBER, M.V.S., RIEDER, E.S. e EISELE, F.R. Síntese e caracterização de nano-ZnO e nanocompósito para uso em tintas anticorrosivas aquosas. Em: **11th Congresso Internacional de Tintas**, 23-25 Setembro 2009, São Paulo. Anais Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, 2009. 4 p.
9. RAUBER, M.V.S. **Síntese e caracterização de nano-óxido de zinco e nanocompósito melamina-formaldeído/nano-ZnO**. 2009. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2009.
10. ASTM B117 - 09 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for operating salt spray (Fog) apparatus. 2009.
11. ASTM D714 - 02 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for evaluating degree of blistering of paints. 2009.
12. ASTM D1654 - 08 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments. 2008.
13. ASTM D610 - 08 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for evaluating degree of rusting on painted steel surfaces. 2008.
14. XIONG, H., ZHAO, X., CHEN, J. New polymer – Inorganic nanocomposite: PEO-ZnO and PEO-ZnO-LiClO₄ films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 42, p. 10169-10174. 2001.
15. GUO, L., YANG, S. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 20, p. 2901-2903. 2000.
16. FENG, W., TAO, H., LIU, Y., LIU, Y. Structure and optical behavior of nanocomposites hybrid films of well monodispersed ZnO nanoparticles. **Journal of Material Science Technology**, v. 22, n. 2, p. 230-234. 2006.

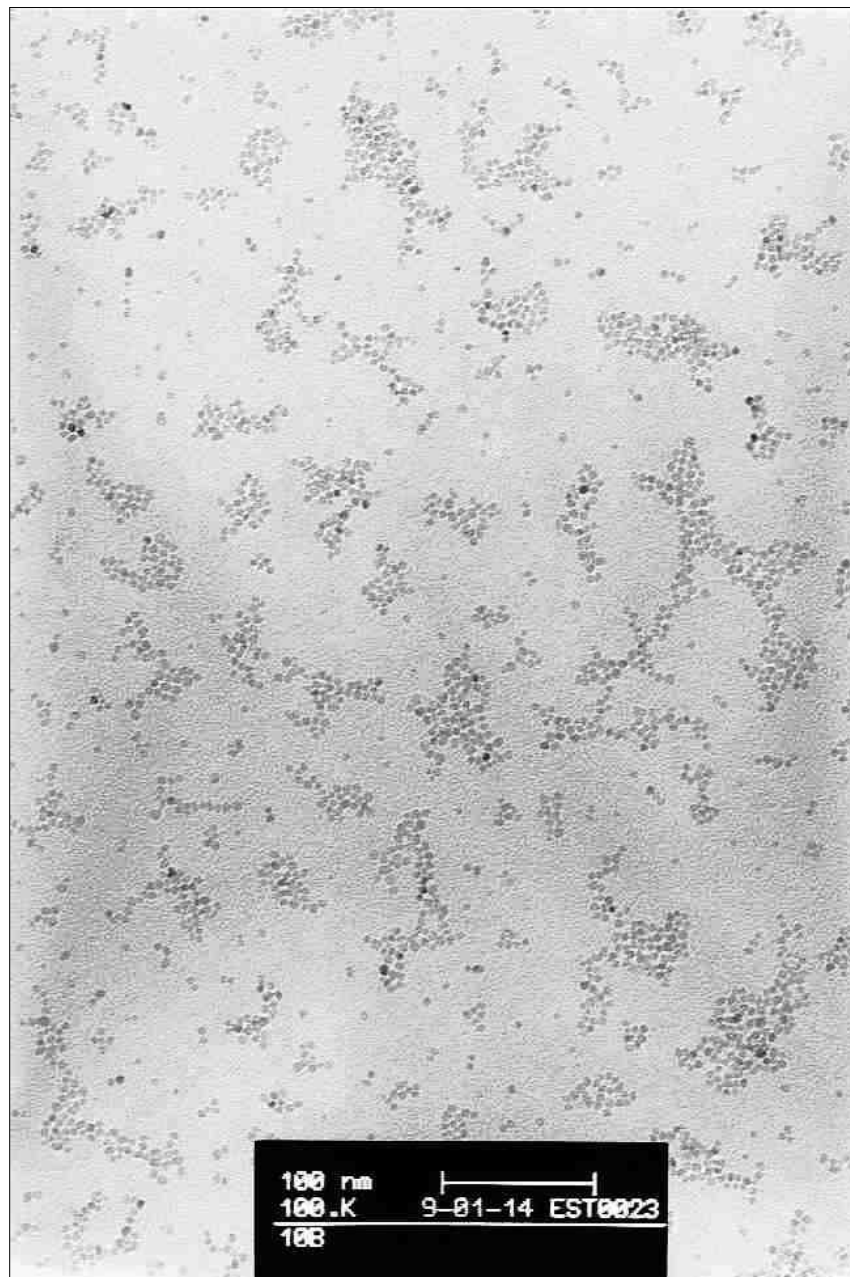


Figura 1 – Micrografia eletrônica de transmissão do compósito obtido pela inserção de nano-óxido de zinco produzido em resina melamina-formaldeído (Cymel 325).

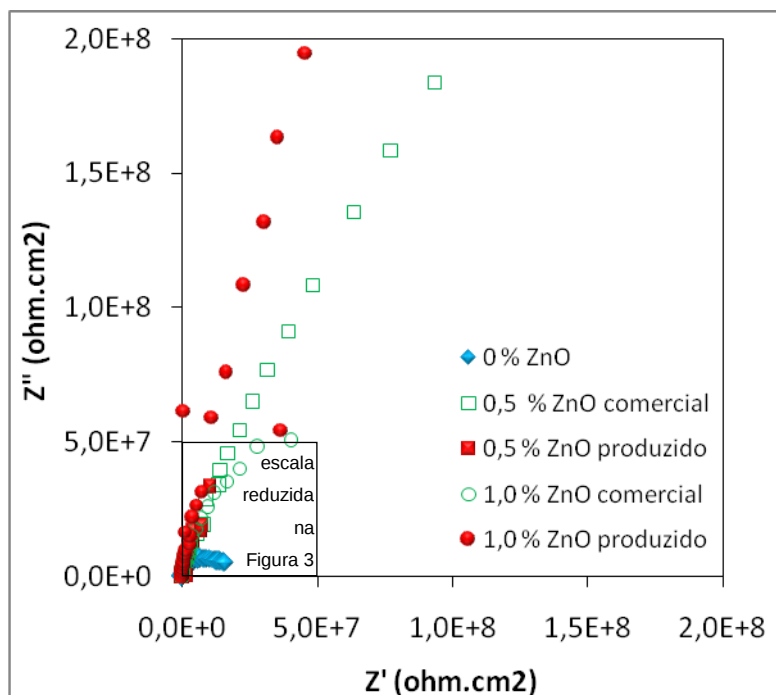


Figura 2 – Diagramas de Nyquist dos corpos-de-prova revestidos com diferentes teores de nanopartículas de ZnO nos potenciais de circuito aberto, em solução de NaCl 0,6 mol.L⁻¹, pH 7,0. Faixa de frequência entre 10 kHz e 10 mHz.

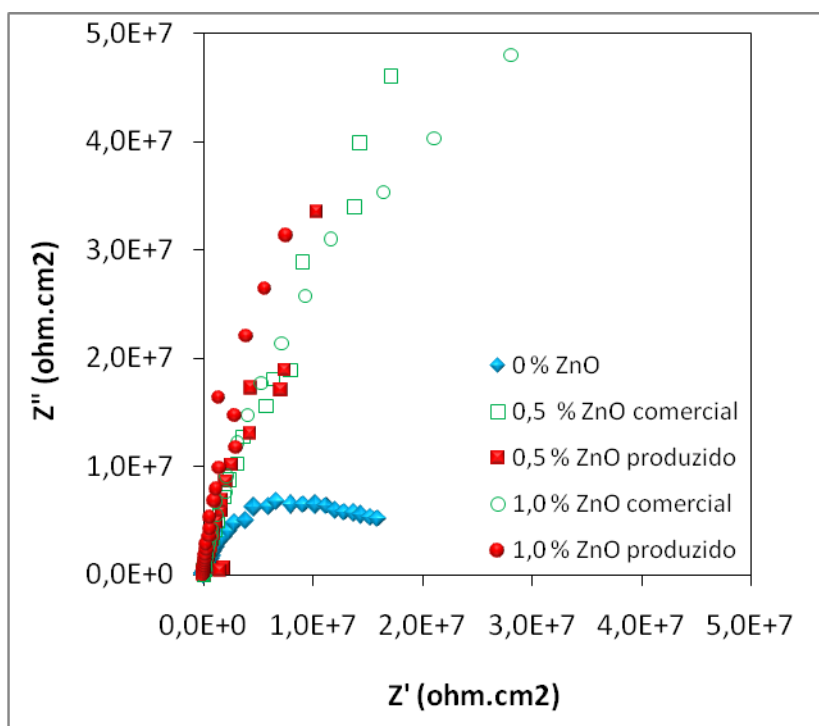


Figura 3 – Escalas reduzidas dos diagramas de Nyquist apresentados na Figura 2. Corpos-de-prova revestidos com diferentes teores de nanopartículas de ZnO nos potenciais de circuito aberto, em solução de NaCl 0,6 mol.L⁻¹, pH 7,0. Faixa de frequência entre 10 kHz e 10 mHz.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios de névoa salina.
Tempo de exposição: 168 horas

% m/m nano-ZnO no revestimento	Espessura da camada seca do filme (µm)	Empolamento no corte (ASTM D714)	Infiltração média (mm) (ASTM D1654)	Corrosão (ASTM D610)	Corrosão subcutânea (mm) (ASTM D1654)
0 (Padrão)	10 - 14	4,8 D	4,5	9	8,0
0 (Padrão)	10 - 14	6,8 MD	3,0	9	3,0
0 (Padrão)	11 - 16	2,8 D	3,5	8	6,0
0 (Padrão)	11 - 16	2,8 D	3,5	9	5,0
Revestimento com ZnO Produzido					
1,0	13 - 17	6,8 MD	2,5	10	3,5
1,0	13 - 17	2,8 MD	1,5	9	3,5
1,0	15 - 17	2,8 M	2,0	9	2,0
1,0	15 - 17	2,8 D	3,0	10	6,0
0,5	16 - 18	2,4,8 D	2,5	10	2,0
0,5	16 - 18	2, 4 MD	3,0	10	1,5
0,5	16 - 17	6,8 D	3,5	10	2,5
0,5	16 - 17	4,6 D	2,5	10	2,0
Revestimento com ZnO Comercial					
1,0	13 - 17	4,6,8 D	3,0	8	6,0
1,0	13 - 17	2,8 D	2,0	8	4,0
1,0	13 - 18	2,4,8 D	4,5	9	8,0
1,0	13 - 18	2,4,8 D	3,0	9	6,0
0,5	11 - 13	6,8 D	4,0	9	3,0
0,5	11 - 13	4,8 D	4,5	8	8,0
0,5	11 - 13	4,8 D	4,0	9	7,0
0,5	11 - 13	4,8 D	3,5	7	10,0

Empolamento : F: fraco, M: médio, MD: médio-denso e D: denso

Corrosão: 10: área de corrosão inferior a 0,01 %; 9: inferior