

# RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇO CARBONO REVESTIDO COM RESINA MELAMINA-ALQUÍDICA CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

ERICK SCHREIBER VIANA<sup>1</sup>  
MARCOS VINÍCIUS SULZBACH RAUBER<sup>2</sup>  
CÉLIA DE FRAGA MALFATTI<sup>3</sup>  
ESTER SCHMIDT RIEDER<sup>4</sup>

## RESUMO

Revestimentos compósitos formados pela incorporação de nanopartículas de óxido de zinco em resina de base melamina-alquídica foram sintetizados visando à obtenção de um revestimento anticorrosivo para materiais metálicos. Os revestimentos obtidos foram analisados quanto ao estado de dispersão e incorporação das partículas na resina, por microscopia eletrônica de transmissão; e quanto à resistência ao processo corrosivo, por espectroscopia de impedância eletroquímica de corpos de prova revestidos com a resina compósita contendo nanopartículas de óxido de zinco. As partículas mostraram-se adequadamente dispersas e incorporadas na resina, conferindo aos corpos de prova menor atividade eletroquímica comparados ao revestimento sem as nanopartículas.

**Palavras-chave:** Revestimento nanocompósito, nanopartícula, corrosão, óxido de zinco, resina melamina-formaldeído.

## ABSTRACT

Composite coatings formed by the incorporation of zinc oxide nanoparticles in an alkyd-melamine based resin were synthesized in order to obtain an anti-corrosive coating for metallic materials. The state of dispersion and particles incorporation in the resin were analyzed by transmission electron microscopy, and the resistance to corrosion of the resultant coatings was analyzed by electrochemical impedance spectroscopy of samples coated with the composite resin containing nanoparticles of zinc oxide. The particles were properly dispersed and embedded in the resin, giving the specimens lower electrochemical activity compared to the coating without nanoparticles.

**Keywords:** Nanocomposite coating, nanoparticle, corrosion, zinc oxide, alkyd-melamine resin.

<sup>1</sup> Acadêmico do Curso de Química Industrial da ULBRA – Bolsista PROBITI/FAPERGS

<sup>2</sup> Pesquisador da Killing S.A Tintas e Adesivos

<sup>3</sup> Professora, Pesquisadora do DEMET, PPG3M – UFRGS

<sup>4</sup> Professora – Orientadora do Curso de Química/ULBRA (esterrieder@gmail.com)

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, é crescente o desenvolvimento de pinturas com menor teor de compostos orgânicos voláteis (COV) 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, 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, por exemplo, apresentam, como característica geral, resistências químicas e à corrosão inferiores às alcançadas pelos similares de base solvente. Em tintas destinadas à proteção do aço, as reduzidas resistências podem ser remediadas com o emprego de aditivos e pigmentos específicos.

Algumas linhas de pesquisa em tintas acompanham os avanços da nanotecnologia, buscando nesta nova ciência formas de otimizar propriedades, como a resistência física, química e à corrosão, para assim elevar os padrões de qualidade dos revestimentos. Contudo, ainda são restritos os mercados da indústria de tintas que empregam nas linhas de pintura produtos contendo nanomateriais, estando limitados àqueles onde são necessários maior resistência ao risco e menor degradação ao exterior.

Pesquisas recentes (YANG; LIU; HAN, 2005; YU et al., 2006; SHI et al., 2007; DHOKE; KHANNA; SINHA, 2009; DHOKE; BHANDARI; KHANNA, 2009) 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. Estudos mostram que os revestimentos alquídicos anticorrosivos, formulados com pigmentos básicos, como o óxido de zinco, aumentam a resistência à corrosão devido ao efeito sinérgico resina-pigmento.

Neste trabalho, o nano-óxido de zinco foi sintetizado e incorporado à resina melamina-formaldeído, em solução etanólica, para constituir revestimentos anticorrosivos para aço carbono. O desenvolvimento deste nanomaterial visa apresentar uma nova alternativa

para a indústria de tintas, destinado à formulação de tintas anticorrosivas aquosas de secagem em estufa, somando as potencialidades dos nanocompósitos aos efeitos sinérgicos do óxido de zinco em combinação com resinas alquídicas.

## MATERIAL E MÉTODOS

Revestimentos compósitos formados pela incorporação de nanopartículas de óxido de zinco em resina alquídica melamina-formaldeído foram sintetizados neste estudo, visando à obtenção de um revestimento anticorrosivo para materiais metálicos. Para este estudo, foram utilizadas nanopartículas de origem comercial e nanopartículas sintetizadas no laboratório para este fim.

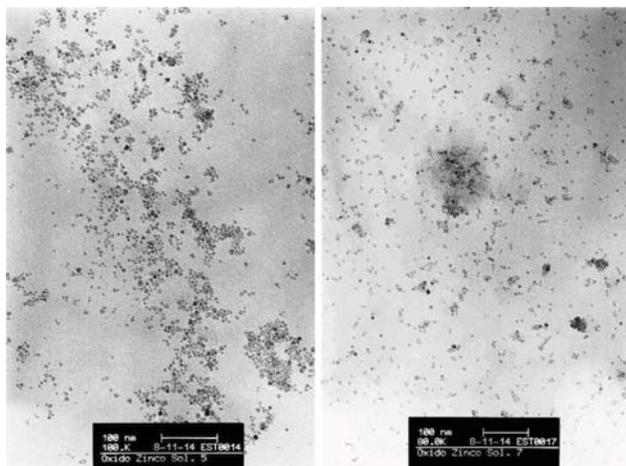
As partículas foram obtidas a partir da reação, em solução etanólica, entre  $Zn(CH_3COO)_2$  0,10 M e LiOH 0,28 M, em condições controladas de temperatura e agitação. As partículas sintetizadas foram analisadas quanto ao seu tamanho e estado de aglomeração por microscopia eletrônica de transmissão (MET – EM208S da Philips) e a sua constituição por Difração de Raios-X (Difratômetro Rigaku RINT 2100). As partículas, sintetizadas e de origem comercial, foram então incorporadas em resina melamina-formaldeído, em diferentes proporções em meio líquido, constituindo-se assim o revestimento nanocompósito. Os revestimentos obtidos foram analisados quanto ao estado de dispersão e incorporação das partículas na resina por MET.

Para análise da resistência à corrosão (atividade eletroquímica), foram preparadas peças de aço carbono AISI 1010 revestidas (com pistola de pintura automática) com a resina melamina-formaldeído contendo diferentes teores de nanopartículas de óxido de zinco de origem comercial (tamanho de partícula: 100 nm). A resistência à corrosão dos revestimentos com as nanopartículas sintetizadas está em fase de estudo e não será apresentado neste artigo. Para a análise da atividade eletroquímica dos corpos revestidos com a resina compósita, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, empregando uma célula típica de três eletrodos: platina como contra-eletródo e calomelano saturado (ECS) como referência. Os espectros foram obtidos em solução contendo 3,5%<sub>m/v</sub> NaCl em pH 7, aplicando potencial de -0,4 V (vs ECS), com onda senoidal de 10 mV de amplitude entre 100 kHz e 10 mHz em equipamento da Autolab. Os resultados foram expressos em diagramas de Nyquist.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As partículas sintetizadas pela reação entre o acetato de zinco e o hidróxido de lítio apresentaram tamanho de partícula médio em torno de 10 nm, como pode ser observado na micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão, Figura 1a. Este tamanho médio é dez vezes menor do que o obtido na amostra de origem comercial, o qual apresenta tamanho médio em torno de 100 nm. As partículas sintetizadas não mostraram tendência à aglomeração, apresentando-se de forma dispersa. A aglomeração, quando presente, resultou em agregados com dimensões inferiores a 100 nm, sendo classificado ainda como formações em escala nanométrica. Resultados semelhantes foram obtidos pelos grupos Feng et al. (2006) e Xiong et al. (2001).

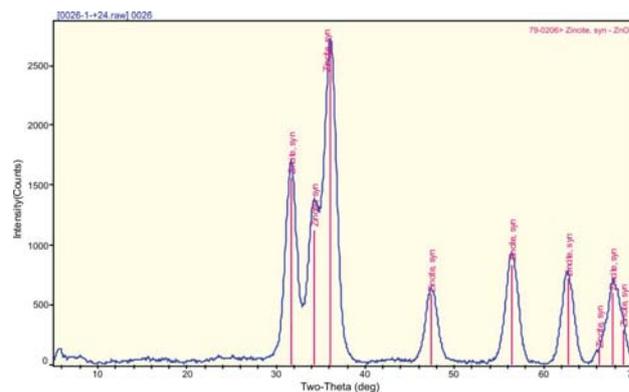
**Figura 1.** Eletromicrografias por MET das partículas de óxido de zinco:



(a) sintetizadas e (b) incorporadas na resina melamina-formaldeído.

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios-X das nanopartículas sintetizadas, nos quais os picos de difração correspondem aos picos observados em estruturas hexagonais de wurtzita, ou simplesmente zincita, uma das estruturas de óxido de zinco, de acordo com padrões deste sólido (BECHERI et al., 2007, apud Joint Committee on Powder Diffraction Standard - JCPDS). Resultados semelhantes foram obtidos por Meulenkamp (1998) e Lee et al. (2008).

**Figura 2.** Difração de Raio-X das nanopartículas sintetizadas.

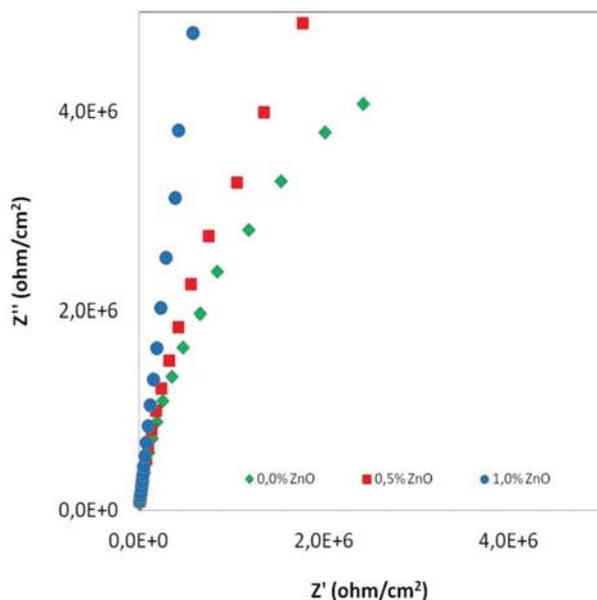


O nanocompósito para uso em tintas destinadas à proteção contra corrosão deve apresentar teores reduzidos de materiais hidrofílicos, como os acetatos. Desta forma, separou-se o nano-óxido de zinco da solução contendo os íons lítio e acetato, por centrifugação, e procedeu-se a redispersão das nanopartículas em solução etanólica de resina para formação do revestimento nanocompósito, com emprego de agitação ultrassônica. Este procedimento diferiu dos apresentados pelos grupos de pesquisadores de Guo e Yang (2000), Abdullah et al. (2003) e Feng et al. (2006), os quais realizaram a incorporação *in situ* das nanopartículas na resina. O processo de dispersão do nano-óxido de zinco diferiu também daquele utilizado pelos grupos de Yang et al. (2005) e Dhoke et al. (2009), que adicionaram o nanopigmento à resina na forma de pó.

O procedimento adotado neste estudo, na fase líquida, pode ter sido vantajoso em relação à dispersão das nanopartículas, pois a imersão das partículas em uma fase líquida pode ter evitado a sua aglomeração, como mostra a micrografia por MET da resina compósita na Fig. 1b.

Os diagramas de Nyquist, obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica dos revestimentos contendo diferentes teores de nanopartículas de óxido de zinco comercial é apresentada na Figura 3. Os resultados mostraram uma impedância capacitiva da ordem de megaohm, não havendo uma diferença significativa entre os revestimentos, para o tempo de imersão (15 minutos) na solução de NaCl 3,0%. No entanto, os revestimentos contendo nanopartículas de ZnO resultaram em corpos de prova com uma atividade eletroquímica levemente inferior, comparado ao similar sem as nanopartículas.

**Figura 3.** Diagramas de Nyquist para corpos de prova revestidos com a resina melamina-formaldeído contendo diferentes teores de nanopartículas de óxido de zinco comercial, em solução de NaCl 3%. Potencial aplicado:  $-0,4 V_{ECS}$ .



## CONCLUSÕES

Foi obtido, pela síntese em condições controladas, nanopartículas de óxido de zinco a partir das soluções de acetato de zinco e hidróxido de lítio.

A boa incorporação e dispersão das partículas no filme compósito, ZnO-resina, indica que um revestimento nanocompósito pôde ser obtido pelo processo utilizado.

O incremento de nanopartículas de óxido de zinco de origem comercial reduziu a atividade eletroquímica do revestimento.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pela concessão da bolsa PROBITI para o primeiro autor. À Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da ULBRA e à Empresa Killing S.A Tintas e Adesivos pelo apoio.

## REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M.; LENGGORO, I. W.; OKUYAMA, K. In Situ Synthesis of Polymer Nanocom-

posite Electrolytes Emitting a High Luminescence with a Tunable Wavelength. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 9, p. 1957-1961, 2003.

BECHERI, A. et al. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 10, n. 4, p. 679-689, 2007.

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.

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.

FENG, W. et al. 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.

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.

LEE, S. et al. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. *Superlattices and Microstructures*, v. 43, p. 330-339, 2008.

MEULENKAMP, E. A. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 29, p. 5566-5572, 1998.

SHI, H. et al. Effects of Nano Pigments on the Corrosion Resistance of Alkyd Coating. *Journal of Material Science Technology*, v. 23, n. 4, p. 551-558, 2007.

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.

YU, H. J. et al. Study on nano-CaCo<sub>3</sub> modified epoxy powder coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 55, p. 296-300, 2006.

XIONG, H.; ZHAO, X.; CHEN, J. New Polymer-Inorganic Nanocomposite: PEO-ZnO and PEO-ZnO-LiClO<sub>4</sub> Films. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 42, p. 10169-10174, 2001.