

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Uso promissor de nanopartículas em revestimentos anticorrosivos: uma abordagem da literatura

¹Jean Vicente Ferrari, ²Zehbour Panossian, ³Joaquim P. Quintela, ⁴Victor Solimossy

Abstract

In anticorrosive paint industry, the request for coatings that are efficient, durable and environmentally friendly has been growing. To meet this demand, nanotechnology has been explored to replace both the substrate surface pre-treatment and the paint formulation itself. The former approach is based on sol-gel (silanes) thin films as alternatives to carcinogenic hexavalent chromium pre-treatments, while the latter approach is focused on the use of nanoparticles as paint additives to meet target mechanical, physical or chemical properties such as surface hydrophobicity or hydrophilicity. Nanoparticle processing into powders or colloidal suspensions, as well as nanoparticle incorporation into industrial paints, is not an easy task. Functionalisation procedures, through chemical reactions between nanoparticle surfaces and modifiers, are used in order to prevent agglomeration of nanoparticles into the polymeric matrix. Furthermore, the coupling of functional organic groups to nanoparticles may allow their interaction with other nanoparticles, with other molecules and with solid surfaces. This coupling increases their use in anticorrosive paints, which may have synergistic effects on the corrosion resistance. This paper aims at presenting a brief review of the promising use of nanoparticles in anticorrosive paints, including their important functionalisation processes. The use of nanoparticles to improve coating properties such as the barrier effect, the mechanical strength, the cathodic and anodic protection, the UV protection capability, the anti-fouling and biocide action, and the conductivity, as well as the lotus effect have been discussed.

Keywords: nanotechnology, nanoparticle, functionalisation, corrosion, anticorrosive coating

¹Doutor em Ciências-Pesquisador - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

²Doutora em Ciências-Chefe do LCP - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo e professora convidada do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

³Mestre em Ciências-Consultor Técnico - PETROBRAS

⁴Mestre em Ciências-Químico de Petróleo - PETROBRAS

Resumo

Na indústria de tintas anticorrosivas, tem sido cada vez maior a solicitação de revestimentos que sejam ao mesmo tempo eficientes, duráveis e ambientalmente amigáveis. Para atender a esta demanda, a nanotecnologia tem sido explorada tanto nas etapas de pré-tratamento dos substratos metálicos como na própria formulação de tintas. No primeiro, o foco tem sido a substituição dos pré-tratamentos que utilizam substâncias carcinogênicas, como os cromatos, por filmes finos obtidos por processo sol-gel. No segundo, o foco tem sido o uso das nanopartículas como aditivos para conferir às tintas propriedades mecânicas, físicas ou químicas desejadas, dentre as quais se citam as propriedades de superfície como hidrofobicidade/hidrofilicidade. O processamento de nanopartículas na forma de pós ou suspensões, assim como sua incorporação em sistemas de tintas comerciais não é tarefa fácil, sendo a funcionalização destas um artifício prático utilizado de modo a evitar este tipo de problema. Isto porque um simples grupo orgânico acoplado a uma nanopartícula pode protegê-la contra aglomeração na matriz polimérica. Além disso, o acoplamento de um grupo orgânico funcional a nanopartículas pode permitir a interação destas com outras moléculas, outras nanopartículas, ou com superfícies ou sólidos, aumentando as possibilidades de sua aplicação, pois estas interações podem apresentar efeitos sinérgicos na proteção contra a corrosão. Este trabalho tem como objetivo apresentar uma breve revisão da literatura a respeito do uso promissor das nanopartículas, incluindo os processos para sua funcionalizações, fundamentais para suas incorporações nos revestimentos anticorrosivos. Serão abordados o uso das nanopartículas de modo a se obter melhorias nas propriedades dos revestimentos com relação aos efeitos: barreira, resistência mecânica, proteção anódica e catódica, proteção contra raios UV, anti-incrustação e ação biocida, condutividade, além dos de superfície, como o efeito Lótus.

Palavras-chaves: nanotecnologia, nanopartícula, funcionalização, corrosão, revestimento anticorrosivo

1. Introdução

A nanotecnologia é uma especialidade baseada na manipulação de quantidades e estruturas de materiais em escala nanométrica em pelo menos uma dimensão espacial. O termo “nano” refere-se à escala de observação: um nanometro corresponde a bilionésima parte do metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Atualmente está associada a diversos segmentos, citando-se medicina, biologia, eletrônica, ciência da computação, química e engenharia de materiais. A tendência é que, aos poucos, a nanotecnologia se transforme numa tecnologia de base imprescindível para qualquer setor industrial.

A nanotecnologia se aplica somente aos sistemas cujas propriedades são dependentes ou influenciadas pelo efeito de um componente ou estrutura que se encontra em nível nanométrico (1). Em outras palavras, as propriedades de um dado material como um todo (*bulk*), por exemplo, as propriedades ópticas, elétricas, mecânicas, magnéticas ou físico-químicas, são alteradas pela redução de seu tamanho e estas alterações, por sua vez, influenciam as propriedades do produto preparado.

No contexto da aplicação das nanopartículas, estas podem ser utilizadas na forma bruta (*raw* ou, não funcionalizada) ou podem ser funcionalizadas. Entende-se por funcionalização, o

tratamento químico ou físico das nanopartículas, objetivando conferir a sua superfície propriedades específicas de interesse, tais como, hidrofobicidade/hidrofilicidade ou inibidora de corrosão. Nesta última, as nanopartículas podem ser funcionalizadas para atuarem como reservatórios de inibidores de corrosão.

Na indústria de tintas, a funcionalização de nanopartículas tem um papel fundamental. Dependendo da propriedade desejada e do tipo de matriz da tinta, pode-se escolher o tipo de molécula, dentre de uma vasta gama de moléculas disponíveis, especialmente as orgânicas, que se quer ligar à superfície da nanopartícula. A propriedade selecionada pode então ser alcançada já que a área de contato resina/nanopartícula é consideravelmente elevada. Com isto, cogita-se, num futuro próximo, o desenvolvimento de tintas específicas para uma aplicação específica desejada (*tailored paints*). O desafio é o estabelecimento da rota de funcionalização e a dispersão uniforme das nanopartículas nas resinas. Neste sentido, acredita-se que atualmente a aplicação da nanotecnologia no setor de tintas ainda está no estágio inicial e que uma revolução tecnológica poderá ocorrer, quando os desafios citados forem vencidos.

A incorporação de partículas numa matriz polimérica é de interesse na área das tintas porque pode melhorar as propriedades anticorrosivas, além do aumentar as propriedades mecânicas, como resistência à abrasão. A indústria de tintas já tem adotado a utilização de partículas em escala micro, e os benefícios citados podem ser melhorados com o uso das nanopartículas, sempre se buscando manter uma razão ideal entre flexibilidade e dureza. Outro ponto importante é o aumento da aderência, fundamental para o bom desempenho do sistema de pintura adotado.

No setor de petróleo e gás, a aplicação da nanotecnologia na área das tintas anticorrosivas é bastante promissora, visto que os novos campos de exploração de petróleo exigem produtos mais eficientes, com durabilidade cada vez maior e com propriedades específicas. No caso da engenharia de poço, a demanda por revestimentos que sejam mecânica e quimicamente resistentes, ao mesmo tempo em que são flexíveis, é uma realidade. Além disso, parâmetros de rugosidade e energia superficial, que podem favorecer o aumento das taxas de produção (devido à melhoria na dinâmica de fluxo dos fluídos) e a redução de depósitos de parafinas ou até mesmo de produtos de corrosão (2-4), é uma demanda que pode ser considerada de forma promissora com o uso da nanotecnologia, em especial, em poços de injeção de altos volumes de água ou de gás (2,4).

Acredita-se que, para se iniciar o entendimento da aplicação da nanotecnologia no setor de tintas, é de fundamental importância o conhecimento das técnicas de funcionalização destas nanopartículas. Por esta razão, neste trabalho, inicialmente será abordado o processo de funcionalização de nanopartículas, com ênfase para o processo de silanização para, logo em seguida, ser descrito o uso destas nanopartículas em tintas anticorrosivas. Serão abordados os usos das nanopartículas de modo a ser obter melhorias nas propriedades dos revestimentos com relação aos efeitos: barreira, resistência mecânica, proteção anódica e catódica, proteção contra raios UV, anti-incrustação e ação biocida, condutividade, além dos de superfície, como o efeito Lótus.

2. Funcionalização de nanopartículas por silanização

O sucesso da aplicação das nanopartículas depende tanto da sua síntese, quanto da sua modificação superficial, isto é, da sua funcionalização que pode alterar suas propriedades físicas, químicas ou mecânicas, além de sua estrutura superficial.

A funcionalização pode melhorar as características inerentes às nanopartículas ao mesmo tempo em que permite o preparo de nanocompósitos não encontrados até então na natureza (5). É importante mencionar que a funcionalização de nanopartículas pode ser realizada por métodos físicos (*spray-drying* ou deposição física em fase vapor – *PVD*, por exemplo) ou químicos (tratamento das mesmas em meio contendo silano funcional), sendo este último, o de maior interesse neste trabalho.

A funcionalização de nanopartículas possui um papel importante para evitar a aglomeração das mesmas. Sob condições normais de exposição, ou seja, na presença de oxigênio e umidade, as nanopartículas podem possuir em sua superfície camadas de óxidos, hidróxidos, além de películas de água, que tornam suas superfícies polares (presença de grupos $-OH$ na superfície) e altamente reativas. Esta reatividade pode ser utilizada para o acoplamento de compostos químicos que também possuem grupos ativos. Assim, pela adsorção ou ligação química de um agente funcionalizador com os óxidos/hidróxidos hidratados presentes na superfície das nanopartículas, as ligações de hidrogênio entre as nanopartículas são eliminadas, o que previne aglomerações, principalmente quando são submetidas a algum processo de secagem (5).

Na área de tintas, um dos problemas do uso das nanopartículas é a manutenção da qualidade óptica do revestimento, que só é obtida pela dispersão uniforme das mesmas (6). Conforme já citado, devido a sua natureza polar, a dispersão homogênea das nanopartículas de óxidos (como as de SiO_2) em uma matriz polimérica é uma tarefa difícil. Um método para solucionar este problema é justamente a funcionalização das nanopartículas com os silanos (silanização): a funcionalização pode fornecer um caráter apolar (hidrofóbico) às nanopartículas e, caso o silano funcionalizador possua compatibilidade com o polímero, pode ainda promover a ligação das nanopartículas com uma matriz polimérica.

Em resumo, o acoplamento de um grupo orgânico, seja ele funcional ou não, na superfície de uma dada nanopartícula pode resultar, entre outros aspectos (7):

- na estabilização das mesmas (em meio aquoso ou orgânico) que, dependendo do composto acoplado à nanopartícula, pode se dar por mecanismos estéricos, eletrostáticos ou eletroestéricos;
- na compatibilidade das mesmas num meio específico. Conforme já citado, interesse especial tem sido dado à incorporação de nanopartículas em revestimentos orgânicos;
- na obtenção de uma dada propriedade em suas superfícies, como por exemplo, caráter hidrofílico ou hidrofóbico.

Neouze e Schubert (7) citam que um simples grupo orgânico não funcional, ou seja, quimicamente inerte, acoplado a nanopartículas pode protegê-las contra a aglomeração. Já um grupo orgânico funcional pode permitir a interação destas com outras moléculas, outras nanopartículas, superfícies ou sólidos, sendo estas possibilidades sinérgicas.

Para a funcionalização das nanopartículas, principalmente de óxidos metálicos (como de silício, alumínio, titânio, zircônio e estanho), os silanos são os mais utilizados, entretanto, os mesmos podem ser também utilizados para a modificação de outros nanomateriais, como nanopartículas de diamante ou nanotubos de carbono (NTC), por exemplo. No mercado, existe disponível uma grande variedade de silanos com diferentes grupamentos orgânicos, citando-se, por exemplo, os grupos amino, ciano, epóxi e ácido carboxílico. Convém citar ainda que, em alguns casos, a estabilização ou dispersão das nanopartículas pode ser feita por meio do uso de surfactantes, procedimento este que pode ser utilizado para estabilizar, em solução aquosa, NTC ou nanopartículas de argila como a *montmorillonita*, além das de óxidos metálicos, conforme será descrito no final deste item.

Barna *et al.* (6) mostram um exemplo do uso do 3-aminopropiltrimetoxisilano (3-APTMS) para funcionalizar diferentes nanopartículas de SiO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 . Uma aplicação prática do uso do 3-APTMS é promover a ligação das nanopartículas à matriz polimérica. Por exemplo, o grupo amino do 3-APTMS pode reagir com o isocianato, endurecedor comum presente nas tintas epóxi, o que liga as nanopartículas à matriz polimérica. A Figura 1 ilustra o exemplo da funcionalização da nanopartículas de SiO_2 com 3-APTMS.

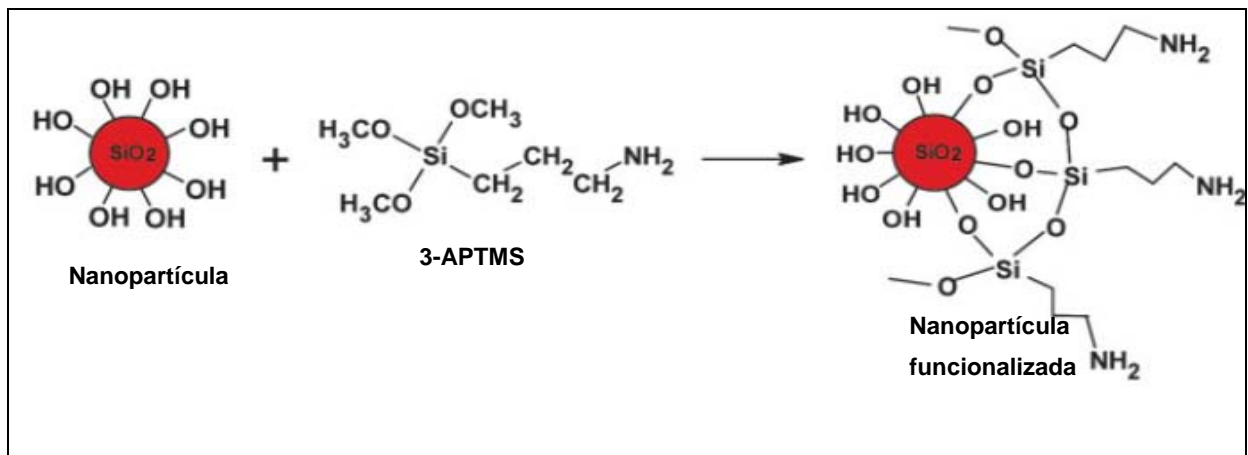


Figura 1 – Ilustração da funcionalização de uma partícula de SiO_2 por meio da hidrólise e condensação com o 3-APTMS com o objetivo de promover a interação da nanopartícula com uma matriz polimérica (6).

Kang, Yu e Zhang (9) utilizaram diferentes silanos (com grupamentos funcionais amino, epóxi e metacrilato), para funcionalizar partículas de SiO_2 que seriam adicionadas a uma mistura polimérica metametilmacrilato/metaidroxietilmacrilato, para a síntese de um nanocompósito por meio de polimerização por emulsão. A título de ilustração, o procedimento utilizado pelos autores será descrito a seguir em detalhes. Cada um dos silanos foi adicionado numa mistura de etanol/água a pH 3 a 4 (ajustado com ácido acético) sob agitação. Em seguida, as partículas de SiO_2 foram adicionadas a estas misturas, sob constante agitação. Após 30 min de intensa agitação, as misturas silano/partículas foram colocadas em ultrassom por 10 min, seguido de aquecimento (com refluxo) a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Finalmente, as nanopartículas, já modificadas, foram filtradas e lavadas diversas vezes com uma mistura de água/etanol e foram submetidas à secagem a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h numa estufa a vácuo. A Figura 2 ilustra as reações de funcionalização da partícula de SiO_2 realizada por Kang, Yu e Zhang (9).

Um dos métodos utilizados para a síntese dos revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos é a adição da nanopartículas funcionalizadas de óxidos metálicos como de SiO_2 ou Al_2O_3 na tinta líquida. Os revestimentos obtidos com tintas assim preparadas têm sido promissores na proteção contra a corrosão por efeito de barreira, além de fornecerem melhor resistência ao risco. Seo e Han (11) citam, em seu trabalho, o uso de tais partículas na síntese de um revestimento híbrido produzido com resina acrílica com o objetivo de melhorar a resistência à abrasão e ao risco. Os autores descrevem o processo de funcionalização de tais partículas com o objetivo de melhorar a dispersão das mesmas na matriz polimérica (dispersão em resina acrílica, curada por radiação UV - ultravioleta) com o uso do γ - metacriloxipropiltrimetoxissilano (MEMO), que também pode ser curado por radiação UV. Conforme já citado, as nanopartículas de óxidos são bastante polares e não podem ser diretamente dispersas em resinas com baixa polaridade, como as resinas produzidas a partir de monômeros acrílicos. Os autores citam ainda que a modificação de nanopartículas com MEMO melhora a dispersão e aumenta a compatibilidade da nanopartícula com o monômero acrilato.

Outro foco de estudo para produção de revestimentos híbridos é a fabricação de nanocompósitos poliméricos reforçados com NTC. Esta tecnologia apresenta dois principais problemas: aglomeração das nanopartículas e sua fraca interação com a matriz polimérica. Solucionar tais problemas tem sido um desafio aos nanotecnologistas. Neste sentido, a funcionalização química dos NTC, que objetiva criar grupos funcionais em suas superfícies, tem sido utilizada para melhorar a adesão entre os mesmos com as matrizes poliméricas (12). A silanização tem-se mostrado efetiva, sendo normalmente feita após a oxidação dos NTC. O trabalho de Lee, Rhee e Lee (12) é um exemplo deste processo. Os autores oxidaram as partículas de NTC dispersas em solução de ácido sulfúrico e ácido nítrico por 20 h a 50 °C em sistema de refluxo, seguido de filtragem e destilação com água e acetona até a dispersão resultante atingir valor de pH entre 6 e 7. Esta oxidação cria grupos hidroxila na superfície dos NTC que, por sua vez, condensam com grupos hidroxilas dos silanos. A Figura 4 apresenta uma ilustração esquemática deste processo de funcionalização com o silano γ -APS (aminopropiltriétoxissilano).

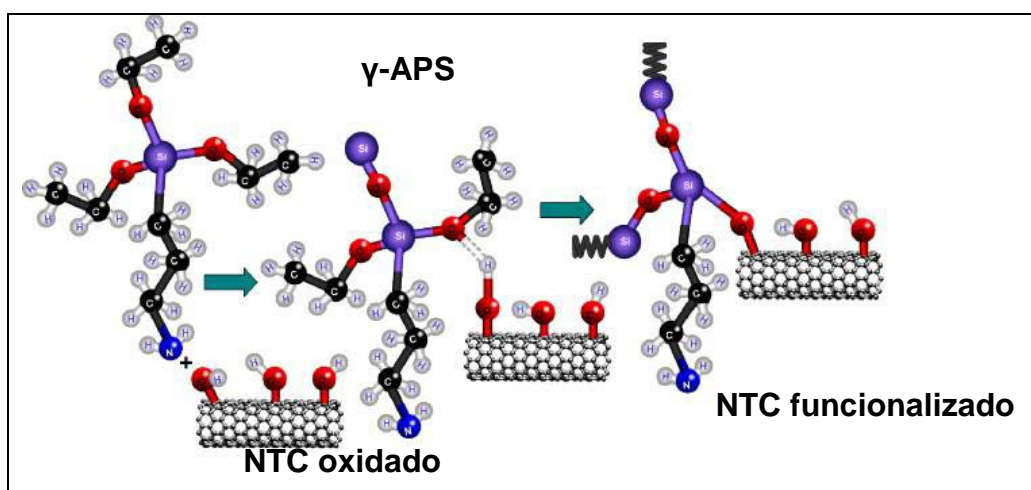


Figura 4 – Ilustração esquemática do processo de funcionalização de NTC com γ -APS (12).

Finalizando este item, é importante citar o uso dos surfactantes em processos de dispersão das nanopartículas visto que, este também é um método bastante utilizado para facilitar suas aplicações em diferentes matrizes. Já foi citado que as nanopartículas de óxidos possuem em suas superfícies grupos hidroxilas ($-OH$) que por ligações de hidrogênio tendem causar a aglomeração das mesmas. A modificação da superfície destas partículas com o uso de surfactantes também é uma alternativa para se evitar este tipo de problema. Como exemplo ilustrativo desta aplicação, Ma et al. (13) utilizaram o surfactante catiônico de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) para modificar nanopartículas de SiO_2 com o objetivo de obter uma melhor dispersão das mesmas em água. Para comprovar o efeito benéfico do uso do CTAB na dispersão das nanopartículas, os mesmos aplicaram uma gota da dispersão num substrato de silício, seguido da análise deste material em microscópio eletrônico de varredura (MEV). O mecanismo de interação entre estes materiais baseia-se no fato de que as nanopartículas são carregadas negativamente (em pH 8) e o surfactante é carregado positivamente. Deste modo, a interação iônica (ou seja, não covalente como no caso da funcionalização com os silanos) resulta em uma cadeia orgânica ordenada do CTAB ao redor das nanopartículas de SiO_2 (ver Figura 5).

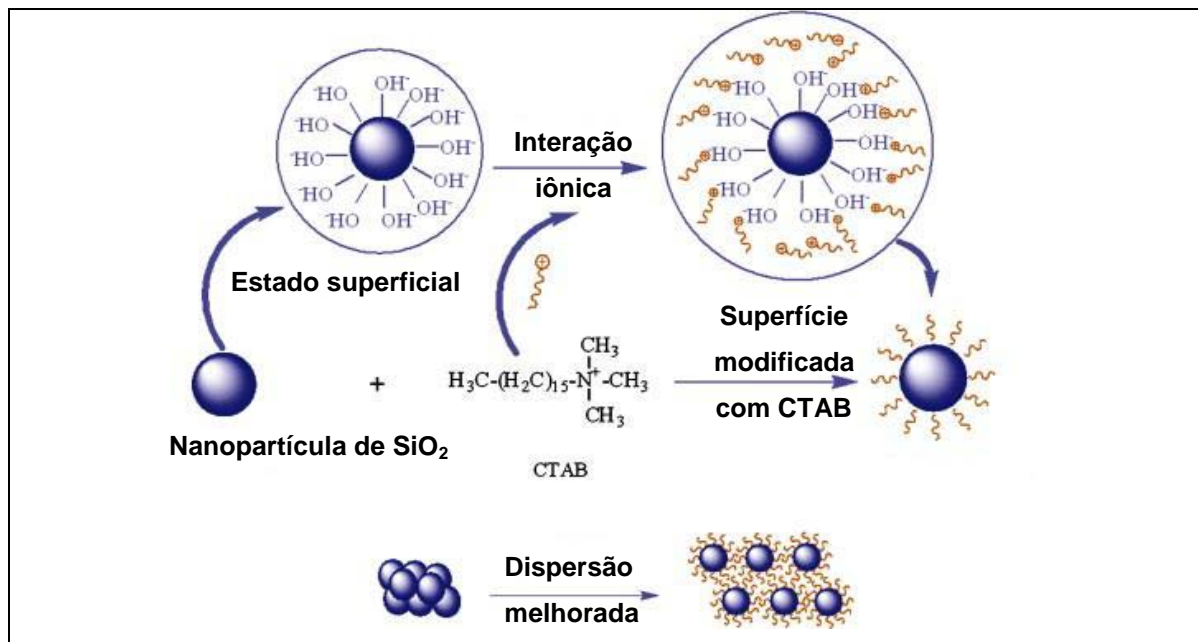


Figura 5 – Ilustração esquemática do processo de dispersão de nanopartículas de SiO_2 com o surfactante CTAB (13)

3. Utilização de nanopartículas em tintas anticorrosivas

A incorporação de nanopartículas inorgânicas numa matriz polimérica é de interesse em inúmeras aplicações. Combinações de propriedades específicas dos revestimentos como transparência e resistência à abrasão pode ser obtida pela adição de nanopartículas ao revestimento. A interface entre a nanopartícula e a matriz polimérica possui um papel importante assim como uma carga (*filler*) bem integrada fornece melhores propriedades de reforço mecânico (6).

Entretanto, o processamento de nanopartículas na forma de pós ou suspensões assim como suas incorporações em sistemas de tintas comerciais não é tarefa fácil. A prática mostra que as nanopartículas inorgânicas não são facilmente estabilizadas, o que pode levar, no processamento, a problemas de aglomeração, aumento da viscosidade e turbidez, razão pela qual, normalmente é necessário realizar a funcionalização das mesmas para evitar este tipo de problema, conforme procedimentos descritos anteriormente.

Além disso, a concentração mais adequada das nanopartículas nas tintas ainda não é bem definida. Sepeur (1) cita que em alguns casos de 1 % a 3 % (m/m) é uma concentração ideal. Em outros casos, esta concentração deve estar acima de 30 % (m/m) para que uma dada propriedade desejada (resistência à abrasão, por exemplo) seja efetivamente melhorada. Mesmo nestas condições, outro problema pode ocorrer: quando se consegue melhorar uma propriedade desejada pode-se piorar outra. Como exemplo, a resistência à abrasão de um revestimento pode ser melhorada ao mesmo tempo em que se aumenta sua fragilização. As nanopartículas normalmente mais utilizadas no campo dos revestimentos são as de SiO₂, Fe₂O₃, ZnO, TiO₂ e Al₂O₃, além dos metais zinco e alumínio. Adicionalmente, é promissor o uso de outros nanomateriais como NTC e nanopartículas de polímeros condutores.

A seguir, serão apresentados exemplos da utilização das nanopartículas na área das tintas – mistura esta que alguns autores citam como sendo de nanocompósitos – com o objetivo de melhoria de diversas propriedades (mecânica, abrasão, corrosão, entre outras). Conforme será verificado, a concentração das nanopartículas tem uma grande influência nos resultados obtidos. A Tabela 1 apresenta o efeito que a adição de algumas nanopartículas causa nas tintas, incluindo seus campos de aplicações.

Tabela 1 - Exemplos de aplicação das nanopartículas na área das tintas (adaptado de SEPEUR, 2008 p. 67(1))

Nanopartícula	Características	Efeito	Campo de aplicação
SiO ₂	Partículas esféricas com diâmetro de 7 nm a 40 nm	Preenchimento de poros	Melhoria da resistência à abrasão e ao risco, proteção contra a corrosão.
SiO ₂	Partículas planas	Barreira	Melhoria das propriedades de barreira e interferência de cores
TiO ₂	<i>Rutilo</i>	Absorvedor de UV	Absorvedor de UV e efeitos óticos (antirreflexo), além da melhoria na resistência ao risco.
TiO ₂	<i>Anatasio</i> (fotocatalítico)	Atividade fotocatalítica	Revestimentos <i>self-cleaning</i> , <i>antifogging</i> e com propriedade antibactericida
Al ₂ O ₃	Cristais esféricos (<i>corundum</i>)	Preenchimento de poros e catálise	Melhorias na resistência ao risco e na proteção contra a corrosão
AlO(OH)	<i>Boemita</i>		
CeO ₂	Esférica	Absorvedor de UV, catalisador e inibidor de corrosão	Melhorias na resistência ao risco e na proteção contra a corrosão, catálise térmica.
ZnO	Esférica	Absorvedor de UV	Absorvedor de UV, efeito barreira e biocida
Zn	Partículas planas	Barreira e proteção catódica	Tintas ricas em zinco
ITO (óxido de índio e estanho)	Cor azul	Absorvedor de UV	Revestimentos condutores ou antiestáticos
ATO (óxido de estanho e antimônio)	Cor marrom		
ZrO ₂	Cor branca	Preenchimento de poros	Melhorias na resistência ao risco e na proteção contra a corrosão, catálise térmica.
Fe ₂ O ₃	<i>Magnetita</i>	Magnético / barreira / Absorvedor de UV / barreira	Proteção contra a corrosão / absorção de UV
Ag	Esférica (na forma de colóide)	Antibactericida	Revestimentos com propriedade antibactericida (aditivo)
Coloides metálicos	Pd, Pt, Au, Ru e Cu	Absorvedores de UV	Filmes transparentes, estabilizante de cores, catálise térmica
NTC (nanotubos de carbono)	Cor preta	Condutor, antiestético e resistência mecânica	Aplicações ainda estão sendo exploradas, como por exemplo, em revestimentos condutores e resistentes mecanicamente.
<i>Montmorillonita</i> (argilas)	Partículas lamelares	Barreira	Melhoria das propriedades de barreira
Polímeros condutores	Partículas condutoras	Barreira e efeito de proteção anódica ou catódica	Tintas com efeito de proteção catódica/anódica / revestimentos condutores

3.1. Propriedades anticorrosivas por efeito barreira

Recentemente, pesquisas têm sido realizadas com o uso de nanopartículas objetivando melhorar a resistência contra a corrosão dos revestimentos orgânicos, que normalmente é resultado do aumento da capacidade de proteção por barreira (14). A Figura 6 ilustra este efeito, comparando a permeabilidade de água num revestimento carregado com micro ou nanopartículas.

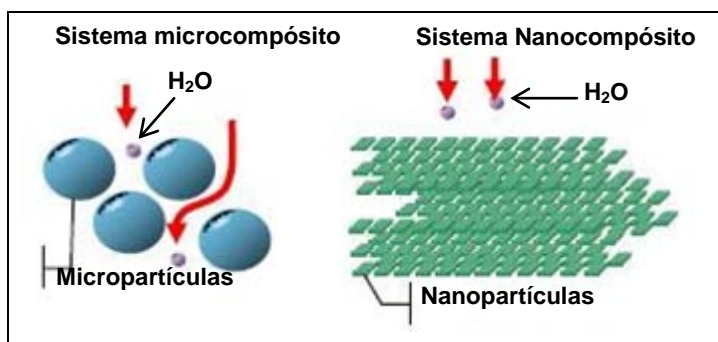


Figura 6 – Representação esquemática de melhoria do efeito barreira nos revestimentos com o uso de nanopartículas (15).

Dentre as nanopartículas que podem ser utilizadas na formulação de tintas, as de SiO_2 são amplamente utilizadas, provavelmente porque são as mais baratas (1) e também porque são comercializadas na forma de partículas ou de dispersões. Wang *et al.* (16) utilizaram nanopartículas de SiO_2 (modificadas por um dispersante) na elaboração de um revestimento melamínico (antichama). Os autores usaram a concentração de 0,3 % (m/m) a 1,5 % (m/m) das nanopartículas e observaram que as propriedades anticorrosivas dos mesmos, verificadas por meio da exposição em câmara de névoa salina, foram melhoradas com a adição de 0,9 % (m/m) a 1,5 % (m/m). Shi *et al.* (17) também verificaram, por meio de análises de resultados de ensaios de EIS (espectroscopia de impedância eletroquímica) e também de exposição à névoa salina, que a adição de 1 % (m/m) destas nanopartículas modificadas com tratamento de silanização (com GMPTS: 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano) em verniz a base de resina epoxídica também melhorou a resistência contra a corrosão de uma liga de alumínio.

Shi *et al.* (18) verificaram o efeito da adição de nanopartículas de SiO_2 , Fe_2O_3 e de argila nas propriedades anticorrosivas de um revestimento à base de resina epoxídica aplicado sobre aço-carbono. As nanopartículas também foram utilizadas numa concentração de 1 % (m/m) em relação à massa total (resina e endurecedor). Os resultados do monitoramento eletroquímico (28 dias de imersão em solução de NaCl) indicaram um efeito benéfico na resistência à corrosão, com as partículas de Fe_2O_3 e de argila apresentando os melhores desempenhos, sendo que o efeito da adição desta última será abordado mais adiante.

Dhoke e Khanna (19) estudaram o efeito da adição de nanopartículas de Fe_2O_3 (nas faixas de concentração de 0,05 % a 0,3 % m/m) em tinta alquídica à base d'água (aplicada sobre chapas de aço-carbono) com relação à proteção contra corrosão, além de outras propriedades como mecânicas e ópticas. Os autores concluíram que, mesmo em pouca quantidade, as nanopartículas de Fe_2O_3 podem melhorar as propriedades de proteção contra a corrosão, contra a radiação UV, além de melhorara resistência contra ao risco e à abrasão. Os melhores resultados foram obtidos com a maior concentração estudada: 0,3 % (m/m).

Ramezanzadeh e Attar (20) estudaram o efeito da adição de micro e nanopartículas de ZnO (usando concentrações entre 2 % a 6,5 % m/m) no comportamento contra a corrosão de um revestimento à base de epóxi-poliamida aplicado sobre aço zincado. Os autores concluíram que os melhores resultados foram obtidos com o revestimento no qual foram adicionadas as nanopartículas (a Figura 6 ilustra este efeito) na concentração de 3,5 % (m/m) ou 5 % (m/m). Acima destes valores, o revestimento apresentou falhas razão pela qual, neste estudo, o uso de maiores quantidade de nanopartículas causou um efeito negativo na resistência contra a corrosão. Em recente trabalho semelhante (21), os autores utilizaram a mesma faixa de concentração de nanopartículas no mesmo tipo de revestimento, agora aplicado sobre aço-carbono. Por meio de análises topográficas realizadas por microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*), os autores verificaram que nas maiores concentrações de nanopartículas (acima de 5 % m/m), havia aglomerados no revestimento que foram relacionados ao maior número de falhas (buracos) observadas.

Behzadnasab et al. (22) também estudaram a proteção por barreira de revestimentos epóxi aplicados sobre o aço-carbono com o uso de nanopartículas. Neste caso, os autores utilizaram nanopartículas de ZrO_2 (na faixa de concentração entre 1 % a 3 % m/m) que, para melhor dispersarem na matriz, foram funcionalizadas com γ -APS. Os revestimentos preparados com 2 % (m/m) a 3% (m/m) de ZrO_2 foram os que apresentaram melhores desempenhos. A interação química entre a matriz polimérica e as nanopartículas funcionalizadas foi a responsável pelo melhor desempenho observado, em relação ao revestimento não carregado.

Com relação às nanopartículas de argila lamelares, como a *montmorillonita* (MNT), a literatura tem relatado o interesse para uso das mesmas na área dos revestimentos porque fornecem excelente proteção por barreira por reduzirem tanto a permeabilidade de água quanto a de gases.

A MNT pode ser delaminada e dispersa em camada individuais de somente 1 nm de espessura por 70 nm a 150 nm de comprimento (23). Estas partículas quando dispersas numa matriz polimérica dão origem a uma classe de materiais, que normalmente, na literatura são denominadas de Nanocompósitos Argilo-Poliméricos (PCNs – *Polymer Clay Nanocomposites*). Estes materiais, de caráter catiônico, são somente miscíveis em polímeros hidrofílicos. Assim, estas partículas normalmente são funcionalizadas de modo a apresentarem um caráter organofílico para, assim, serem compatíveis com outros polímeros, procedimento que pode ser realizado, por exemplo, pela reação de troca iônica com surfactantes catiônicos (24). Diversos tipos de morfologias podem ocorrer quando um polímero é misturado com argilas lamelares: convencional, intercalado, esfoliado-ordenado e esfoliado-desordenado, assim como ilustrado na Figura 7. Em termos de proteção contra a corrosão, o melhor tipo de estrutura seria o esfoliado-ordenado.

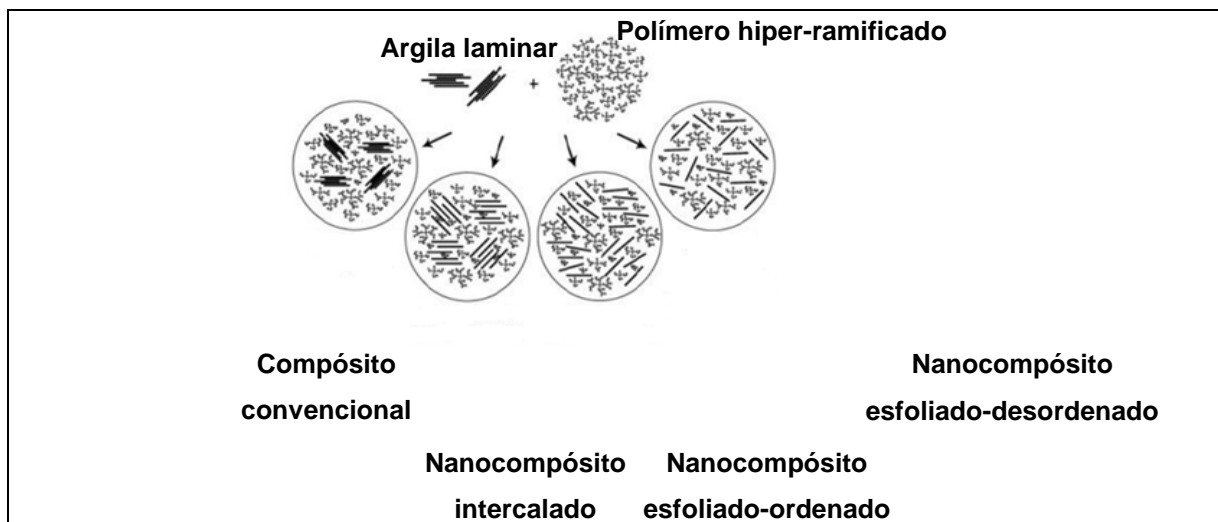


Figura 7 – Representação esquemática das diferentes morfologias que podem ser obtidas nos PCNs com o uso de argilas lamelares (25)

Bagherzadeh e Mahdavi (24) investigaram o comportamento anticorrosivo de revestimento epóxi aplicado sobre o aço-carbono, com a adição da MNT na faixa de concentração de 1 % a 5 % (m/m) por meio de medidas de EIS. A incorporação das nanopartículas melhorou as propriedades anticorrosivas do revestimento pelo efeito barreira, sendo que o aumento da concentração foi acompanhado pelo aumento das propriedades anticorrosivas. As concentrações de 3 % a 5 % (m/m) apresentaram os melhores resultados que foram muito similares, razão pela qual os autores escolheram a concentração de 3 % (m/m) como sendo a ideal por questões econômicas.

Lai et al. (26) utilizaram a MNT na forma catiônica (Na^+ MMT) com o objetivo de melhorar as propriedades anticorrosivas de um polímero acrílico à base d'água aplicado sobre chapas de aço-carbono laminadas a frio. As partículas foram utilizadas na faixa de concentração de 1 % a 3 % (m/m). Por meio da avaliação dos resultados dos ensaios eletroquímicos em meio de NaCl (potencial de corrosão, taxa de corrosão, entre outros). Os autores concluíram que a resistência à corrosão do revestimento foi superior com adição de 3 % (m/m) da argila (Na^+ MMT), embora com 1 % (m/m), o revestimento já tenha apresentado uma redução de 50 % e 12 % na permeabilidade à água e ao oxigênio, respectivamente.

3.2. Propriedades anticorrosivas por proteção catódica/anódica

Na área de tintas, a proteção anticorrosiva por mecanismo de proteção catódica normalmente é realizada pelo uso das tintas ricas em zinco que geralmente são utilizadas como tintas de fundo (*primers*). A função das partículas de zinco utilizadas nestas tintas é a de proteger catodicamente o substrato de aço-carbono. Normalmente estas partículas são utilizadas na concentração entre 92 % e 95 % (m/m) em relação ao filme seco (25).

Pelo mecanismo de proteção catódica, com o tempo de exposição, as partículas de zinco são oxidadas e os produtos de corrosão formados tendem a selar o revestimento. Nestas condições, o revestimento tende a perder as características de proteção catódica, passando atuar principalmente como barreira de proteção. Este fenômeno ocorre tanto decorrente da presença dos produtos de corrosão formados sobre as partículas de zinco, que reduzem o contato elétrico entre as mesmas, como também pela natureza não condutora do ligante utilizado nestas tintas, que normalmente é o TEOS (tetraetilortossilano).

A nanotecnologia também poderia atuar nestes revestimentos, inicialmente substituindo o TEOS por outro ligante hidrolisado, por exemplo, um precursor do TiO_2 , que após cura fornecesse uma matriz semicondutora (1). Adicionalmente, o uso de partículas de zinco de tamanho nanométrico e com geometria lamelar, ao invés de esférica, seria uma alternativa a ser estudada para a melhoria do desempenho destes revestimentos. Outra alternativa, para preservar o contato elétrico entre as partículas de zinco e o substrato, seria a utilização conjunta de nanopartículas de zinco com nanopartículas de óxidos metálicos cobertos com polímeros intrinsecamente condutores (ICP). Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Gergely *et al.* (27). Estes autores realizaram um estudo para a verificação da proteção contra a corrosão do aço-carbono com tinta epóxi rica em zinco, carregada com partículas de alumina revestidas com polímero polipirrol (Ppy).

Radhakrishnan *et al.* (28) investigaram e compararam o desempenho contra a corrosão de um revestimento à base de resina polivinilbutiral (PVB) misturada com polímero condutor polianilina (PANI) ou, carregada com nanopartículas de óxido metálico tratadas com mesmo polímero (TiO_2 -PANI). Os revestimentos foram aplicados sobre o aço. O papel da PANI na proteção contra a corrosão normalmente está relacionado com a elevação do potencial de corrosão dos aços devido a sua propriedade catalítica redox que proporciona a formação de uma camada de óxido estável no substrato. Devido a esta propriedade redox catalítica, os autores citam que a PANI pode capturar os cátions produzidos durante os processos corrosivos na presença de água e de oxigênio num meio condutor. Uma vez dopada, a PANI libera estes cátions, formando uma camada passiva sobre o substrato, razão pela qual, esta classe de polímeros condutores também é considerada como sendo autocicatrizante em termos de proteção contra a corrosão. A liberação destes cátions pela PANI pode ser facilitada quando aplicada na forma de um filme muito fino sobre nanopartículas, como as de TiO_2 . Por este motivo, os autores verificaram que o revestimento PVB carregado com as nanopartículas de TiO_2 -PANI tiveram melhores desempenhos contra a corrosão em comparação como composto PVB-PANI.

Adicionalmente, o uso de polímeros condutores na forma de nanopartículas também é promissor, como demonstrado por Bagherzadeh *et al.* (29). Estes autores verificaram uma considerável melhoria na proteção contra a corrosão do aço-carbono oferecida pelo revestimento epóxi à base d'água, decorrente da adição de nanopartículas de PANI.

3.3. Propriedades mecânicas

Além de melhorar as propriedades anticorrosivas nos revestimentos, outro objetivo do uso das nanopartículas é o aumento da dureza e da resistência à abrasão, buscando-se manter uma razão ideal entre flexibilidade e dureza.

Nas tintas, o aumento da resistência ao risco pode ser obtido pela incorporação de uma maior quantidade de agente de reticulação (*binder*). Entretanto, revestimentos com um alto grau de reticulação apresentam pouca resistência ao impacto devido a sua baixa flexibilidade.

Por outro lado, um revestimento mais flexível, que apresenta melhor desempenho com relação ao impacto, apresenta pior resistência ao risco e à abrasão. Deste modo, para se obter uma resistência ao risco otimizada, uma combinação entre dureza e flexibilidade é necessária. Neste contexto, o uso dos revestimentos híbridos seria uma alternativa (25). Na área das tintas, isto pode ser conseguido, por exemplo, pela incorporação de óxidos metálicos.

A indústria de tinta tem incorporado nanopartículas de SiO₂ na matriz orgânica. Estas nanopartículas tendem a migrar para a superfície da película, tornando-a mais dura (25). Entretanto, o uso das nanopartículas, em quantidade suficiente para melhoria das propriedades mecânicas, tende a deixar o revestimento opaco, além de causar uma redução na viscosidade (23), o que é um problema.

Dashtizadeh *et al.* (30) estudaram o efeito da adição de nanopartículas de SiO₂ em resina à base de emulsão de resina acrílica, com relação à dureza e ao brilho. A concentração utilizada das nanopartículas foi da faixa de 5 % a 16 % (m/m), com relação à formulação emulsão líquida. Os autores verificaram que os valores da dureza superficial (método pêndulo), assim como a temperatura de transição vítrea (*T_g*) foram elevados pela presença das nanopartículas e verificaram ainda que havia uma relação linear entre o aumento da dureza e a concentração das nanopartículas. O aumento da dureza foi atribuído às nanopartículas de SiO₂ que, conforme mencionado, tendem a migrar para a superfície do filme. A concentração ótima (tinta líquida) para o aumento da dureza da tinta foi da ordem de 16 % (m/m). Entretanto, o brilho da película de tinta também foi diretamente influenciado pelo teor das nanopartículas que tendem a deixar a superfície menos lisa, o que reduz a uniformidade óptica.

Partículas duras de óxidos metálicos, como as de Al₂O₃ têm sido utilizadas em conjunto com revestimentos à base de politetrafluoretileno (PTFE ou Teflon®), garantido baixo atrito e desgaste ao mesmo tempo. Neste sentido, Wang *et al.* (31) estudaram o efeito da adição destas nanopartículas (propriedades tribológicas e eletroquímicas) num revestimento comercial, que contém o PTFE como um dos componentes. Os revestimentos foram aplicados sobre aço-carbono e foram preparados com a adição de 5 % a 20 % (m/m) das nanopartículas com relação à mistura dos componentes sólidos. Os autores verificaram que a resistência ao risco do revestimento foi aumentada em duas vezes na formulação com 20 % (m/m) das nanopartículas sem que, no entanto, as propriedades anticorrosivas fossem alteradas.

As nanopartículas de argila, além de poderem melhorar as propriedades de barreira dos revestimentos, também podem melhorar as propriedades mecânicas e térmicas, assim como foi demonstrado por Xiong *et al.* (32) que utilizaram nanopartículas modificadas (funcionalizadas) de MNT para melhorar estas propriedades de um revestimento à base poliuretano (PU), o que foi atribuído à forte interação entre as partículas de MNT e a matriz PU, resultante da funcionalização das primeiras.

Finalizando este item, é importante citar o uso promissor dos NTCs no campo dos revestimentos. Os NTCs são estruturas cilíndricas construídas por átomos de carbono arranjados numa estrutura gráfica. Deste modo, as paredes destes tubos são constituídas unicamente por átomos de carbono, semelhante a já conhecida estrutura do fulereno. O diâmetro de cada NTC varia da ordem de 1 nm a 50 nm, embora já tenha sido relatada a produção de NTC com diâmetro de 0,4 nm (1). Os nanotubos de parede única (SWNT – *Single-Walled Carbon Nanotube*), conforme o próprio nome diz, são compostos por uma única estrutura cilíndrica (ver Figura 4). Já os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT – *Multi-walled Carbon Nanotubes*) são compostos por cilindros concêntricos numa estrutura gráfica similar ao NTC, unidos por forças fracas (forças intermoleculares).

Os NTC têm sido atualmente comercializados para aplicações que objetivam o aumento da condutividade elétrica e das propriedades mecânicas, sendo muito atrativa para a indústria eletrônica. As propriedades mecânicas deste material são excelentes: densidade entre 1300 kg/m³ a 1400 kg/cm³ e resistência à tração de 2000 MPa. Isto implica que os NTC possuem, pelo menos, uma relação de densidade/resistência à tração de 135 vezes maior que o aço (1). Na teoria, os NTC podem carregar uma densidade de corrente cerca de 1000 vezes maior do que o cobre.

Na área da química dos materiais, a comercialização deste material é muito recente e as pesquisas dos próximos é que ditarão o quão importante será a aplicação deste material para a indústria das tintas (1). Na proteção contra a corrosão, este material ainda foi pouco explorado e por este motivo a literatura aborda poucos trabalhos, conforme citam Montemor e Ferreira (33).

Aglan *et al.* (34) estudaram o efeito da adição de partículas de NTC do tipo MWNT, em resinas epóxi e acetato de vinila/cloreto de vinila, na proteção contra a corrosão do aço-carbono, e também nas propriedades mecânicas. Os autores mencionam que a adição de somente 0,1 % (m/m) das nanopartículas de MWNT às resinas melhorou a resistência à ruptura destas. Essa melhoria na propriedade mecânica ocorreu devido à distribuição adequada dos MWNT na matriz que eleva tanto as propriedades adesivas como coesivas do revestimento, sendo que o aumento desta última foi sentido pelo aumento da resistência à ruptura. O possível aumento das interações de *van der Waals* entre as nanopartículas e a matriz explica os resultados obtidos. Por meio de medidas de EIS e observações dos ensaios de imersão em meio de NaCl, os autores mostraram que os revestimentos reforçados com o MWNT apresentaram melhores resistências contra a corrosão.

Delucchi, Ricotti e Cerisola (35) também verificaram o efeito da adição de microesferas ocas de vidro em conjunto com o MWNT nas propriedades físico-químicas de um revestimento epóxi. Os autores verificaram que a adição de MWNT melhorou levemente as propriedades mecânicas do revestimento. Como exemplo, cita-se que a adição de 1,5 % (m/m) melhorou em 22 % a resistência à flexão, enquanto que a resistência à compressão foi melhorada em 24 %. A forte interação entre as microesferas de vidro e a matriz epóxi foi melhorada pela presença das partículas de MWNT, levando a melhoria das propriedades mecânicas citadas. Entretanto, os autores finalizam a conclusão do artigo com a ressalva de que, apesar do efeito benéfico da adição do MWNT no revestimento, sua aplicação deve ser considerada com relação ao custo/desempenho.

3.4. Proteção contra radiação UV (ultravioleta)

Geralmente, compostos orgânicos são adicionados nas formulações das tintas com o objetivo de protegê-las contra a radiação UV, que normalmente degradam alguns tipos de resinas (como por exemplo, a resina poliuretana – PU – do tipo **aromática**) levando a perdas de suas propriedades mecânicas e físicas. Entretanto, estes compostos tendem a migrar tanto para a superfície da película dos revestimentos quanto para o substrato o que reduz sua eficiência (36).

Recentemente, o uso de nanopartículas inorgânicas como absorvedores de radiação UV também tem sido considerado promissor, principalmente para as nanopartículas de TiO_2 e de ZnO , pelo fato de serem transparente à radiação do espectro visível, mas não para o espectro do UV. Convém citar, que estes compostos já são utilizados na indústria de tintas em escala micro.

No caso do TiO_2 , a forma cristalina rutilo já é utilizada para este propósito, porque possui maior índice de refração e, portanto, maior capacidade de espalhamento de radiação. Por outro lado, a forma anatásio do TiO_2 é mais utilizada nas aplicações relacionadas a fenômenos fotocatalíticos, como no caso as obtenção do efeito autolimpante (*self-cleaning*) nas superfícies, assunto que será abordado mais adiante.

Assim como foi demonstrada para o efeito barreira na proteção contra a corrosão (Figura 6), a proteção contra a radiação UV também é influenciada pelo tamanho das nanopartículas: quanto menor é a partícula maior é a proteção (ver representação esquemática na Figura 8).

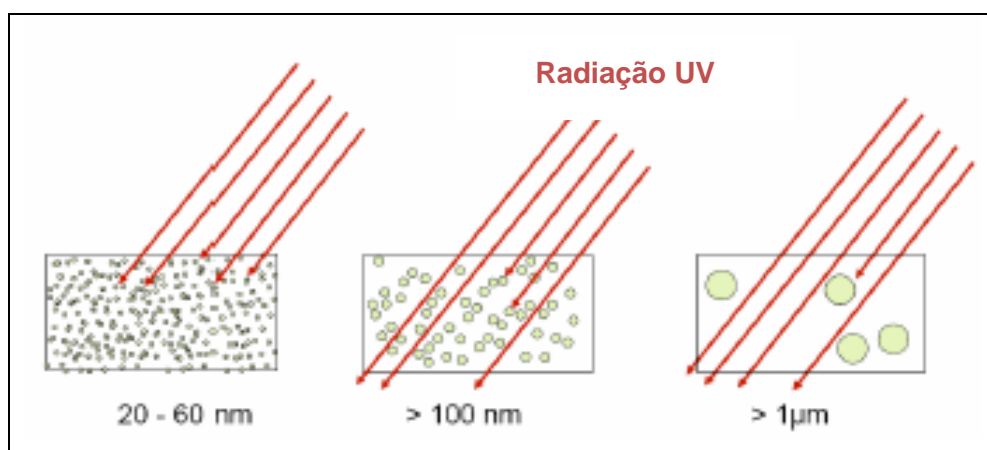


Figura 8 – Distribuição de partículas de ZnO de diferentes diâmetros na película de tinta e efeito na proteção contra radiação UV (37).

Rashvand, Ranjbar e Rastegar (36) co-depositaram com tinta cataforética (PU do tipo aromática) nanopartículas de ZnO sobre chapas de aço-carbono fosfatizadas e verificaram sua estabilização com relação à radiação UV usando como referência amostras testemunho (sem a utilização das referidas nanopartículas). Os autores mostraram que a adição das nanopartículas reduziu a tendência de amarelecimento (*yellowing*) do filme após exposição à radiação UV e umidade. A presença de 3 % (m/m) destas nanopartículas no revestimento resultou em cerca de 50 % na capacidade de absorção da radiação. Cita-se que as partículas de ZnO ficaram depositadas mais sobre a base da película de tinta do que sobre a superfície. Os

autores mencionam que se tais partículas estivessem concentradas na superfície, seu efeito benéfico seria maior.

3.5. Efeito Autolimpante (Efeito Lótus - *Self-Cleaning*) e hidrofobicidade de superfícies

Na área dos revestimentos, normalmente a literatura aborda o termo “autolimpante” e “efeito Lótus” (intrínseco das plantas) como sinônimos, embora os mecanismos que propiciam estes tipos de efeito possam não ser exatamente os mesmos.

Nas plantas, o efeito Lótus ocorre devido a dois fatores: a) a microestrutura superficial que previne uma forte interação com sujidades; b) a hidrofobicidade de sua superfície, que repele a água. A epiderme de uma folha da planta de Lótus possui protuberâncias (formadas por compostos graxos como a cutina e ceras) com altura entre 5 μm e 10 μm , separados por uma distância de 10 μm a 15 μm . Estes dois fatores permitem a formação de ângulos de contato com a água da ordem de 160°, o que classifica sua superfície como sendo super-hidrofóbica. Isto significa que somente de 2 % a 3 % da superfície da gota entra em contato com a superfície da folha, promovendo sua baixa molhabilidade (1).

A Figura 9 apresenta uma gota de água sobre uma superfície super-hidrofóbica da folha de Lótus. Partículas de sujidades acumuladas, que também possuem baixo contato com esta superfície, são deste modo carregadas por gotículas de água sendo, portanto, eliminadas assim como mostra a esquematização da Figura 10b.

É importante mencionar que ângulos de contato entre 80° e 140° são obtidos nas superfícies hidrofóbicas, ângulos entre 0° e 10° nas superfícies hidrofílicas e ângulos entre 10° e 80° nas superfícies em estado normal (sem efeito algum).

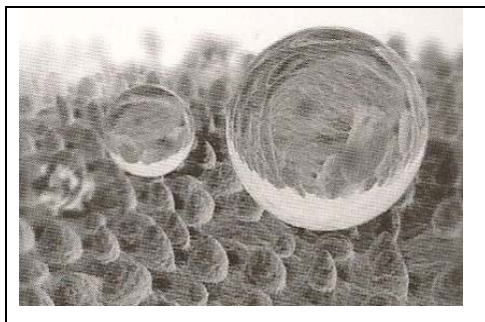


Figura 9 – Gota de água sobre uma superfície super-hidrofóbica da folha de Lótus (1).

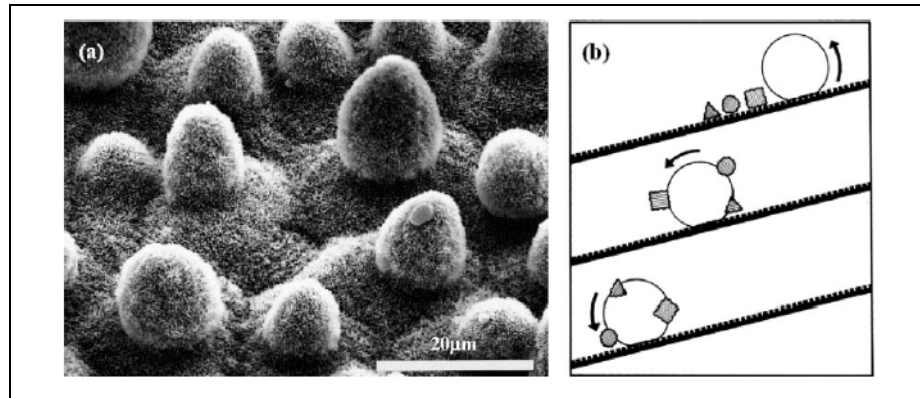


Figura 10 – (a) Imagem obtida em MEV de uma folha de Lótus; (b) esquematização do efeito autolimpante (8).

Uma interessante aplicação das nanopartículas de TiO_2 na forma anatásio é sua atividade fotocatalítica que também pode propiciar o efeito autolimpante (*self-cleaning*) nas superfícies no entanto, com mecanismo diferente do anteriormente citado (efeito Lótus das plantas). Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo do TiO_2 é menos fotoativa que o anatásio ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto que outros atribuem uma atividade seletiva da forma rutilo junto a certos substratos (38).

Quando nanopartículas de TiO_2 são iluminadas com uma fonte de radiação ultravioleta, um efeito chamado par “elétron-buraco” é criado, que normalmente ocorre nos materiais semicondutores: elétrons são promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) da partícula, levando a formação de “buracos de elétrons”, ficando o “buraco” positivamente carregado (h^+) na BV, e a disponibilização de elétrons livres (e^-) na BC (25). Estas cargas podem tanto recombinar-se quanto podem migrar para a superfície da partícula. Com a água, o buraco de elétrons (h^+) pode reagir formando radicais hidroxilas ($\text{OH}\bullet$), já com o oxigênio, os elétrons livres (e^-) podem reagir formando radicais superperóxidos, assim como mostra a esquematização da Figura 11.

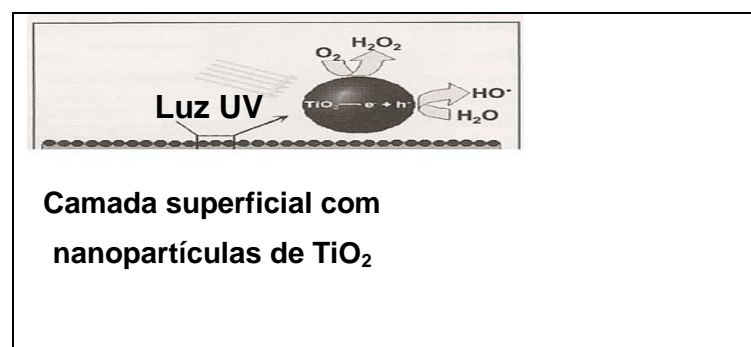


Figura 11 – Efeito fotocatalítico sobre nanopartículas de TiO_2 presentes na superfície de um substrato com a criação de radicais a partir do oxigênio e água (adaptado de SEPEUR, 2008, p. 73(1)).

Os radicais mencionados, portanto, são formados somente na presença de umidade e de oxigênio e são considerados fortes agentes oxidantes que podem causar a degradação de espécies orgânicas, sujidades ou agentes microbiológicos, sendo, portanto, útil como agente biocida. O efeito fotocatalítico do TiO_2 também fornece às superfícies propriedades super-hidrofílicas (*antifogging*), diferentemente das folhas de Lótus, que apresentam superfícies com caráter super-hidrofóbico.

Pelo mecanismo fotocatalítico anteriormente citado, o TiO_2 na forma anatásio, pode levar o ataque e à degradação de algumas matrizes poliméricas, citando como exemplo o polimetilmetacrilato (PMMA). Neste caso, uma alternativa para sua utilização é a proteção da superfície orgânica com uma barreira totalmente inorgânica (como de SiO_2 , por exemplo), aplicada por processo sol-gel, antes da aplicação de uma camada contendo as nanopartículas fotocatalíticas. Entretanto, este processo exige a utilização de temperaturas da ordem de $130\text{ }^\circ\text{C}$ para a cura destes filmes (1).

Na área das tintas, outra alternativa para se obter o efeito autolimpante seria a nanoestruturação da superfície de modo a se criar uma estrutura semelhante a da folha de Lótus (Figura 10a), numa matriz de caráter hidrofóbico, o que não é tarefa fácil. Neste sentido, revestimentos que apresentam microporosidades também podem possuir um caráter hidrofóbico em sua superfície pelo fato dos microporos serem preenchidos com ar, o que limita o contato com a água (39). Em resumo, para a obtenção de superfícies autolimpantes que agem com mecanismo semelhante ao da folha de Lótus é fundamental a combinação da nanoestruturação da superfície com a hidrofobicidade.

A incorporação de nanopartículas funcionalizadas com silanos de caráter hidrofóbico (de longa cadeia orgânica), também é uma alternativa para a obtenção de uma superfície hidrofóbica nas tintas. No entanto, o efeito superficial obtido não é do tipo autolimpante (*self-cleaning*), mas sim do tipo fácil de limpar (*easy-to-clean*). Em resumo, o efeito *easy-to-clean* está relacionado somente à hidrofobicidade que reduz a energia superficial do substrato.

A funcionalização de nanopartículas de SiO_2 com o objetivo de se obter superfícies hidrofóbicas é frequentemente citada na literatura, o que na área de corrosão é interessante, não somente por repelir a água como também outros agentes corrosivos associados (ácidos e bases) evitando seu acesso ao substrato metálico. Guo *et al.* (40) adicionaram nanopartículas funcionalizadas de SiO_2 ao polímero poliestireno com o objetivo de obter um revestimento com características hidrofóbicas. Os autores mediram o ângulo de contato da água com valor de pH na faixa de 1 a 14 sobre o revestimento e obtiveram um ângulo maior do que 150° para toda faixa de pH investigada, indicando que, independente do pH do meio, a superfície exibiu um comportamento super-hidrofóbico. Estes resultados são importantes para aplicações no qual se deseja utilizar revestimentos semelhantes em meios contendo líquidos corrosivos que apresentam diferentes valores de pH.

3.6. Ação biocida e de anti-incrustação

Os revestimentos orgânicos são suscetíveis à degradação causada por microrganismos que podem levar a problemas estéticos como a descoloração ou funcionais, como a corrosão microbiana, além de aumentar a carga sobre a estrutura onde os revestimentos foram aplicados. A natureza do revestimento (composição e microestrutura superficial) e os nutrientes presentes no meio são os principais fatores que determinam o tipo de microrganismo que pode formar colônia na superfície (25). Para se evitar este tipo de problema, os revestimentos podem ser elaborados com a adição de biocidas, evitando que estes microrganismos se desenvolvam levando à formação de incrustações (*fouling*).

Uma grande variedade de biocidas é disponível comercialmente, podendo ser de natureza inorgânica (partículas de prata e selênio, óxido de zinco, óxido cuproso e óxido de titânio, sendo a ação deste último óxido já abordada no item anterior), orgânica (compostos a base de aminas ou ácidos) ou até mesmo obtidos da natureza, como é o caso da quitosana.

No passado, o organometálico tributilestano (TBT) foi muito utilizado, no entanto, seu uso foi descontinuado pelo fato de ser muito tóxico. A descontinuidade dos revestimentos baseados no TBT aumentou o interesse pelo uso do óxido cuproso nos revestimentos como agente biocida. Entretanto, devido ao fato de ser utilizado em altas concentrações, o uso do óxido cuproso também é limitado pelo fato deste poder se acumular nas águas naturais. As substâncias biocidas na forma de nanopartículas podem ter sua ação potencializada pelo fato de possuírem suas superfícies mais ativas o que permitiria a sua utilização em menores teores nos revestimentos. Por meio da nanotecnologia, é possível integrar nanopartículas de prata nos revestimentos, resultando numa ação biocida permanente mesmo com o uso de pequenas quantidades (sua lixiviação é muito pequena), suficiente para matar os microrganismos, mas não nociva aos humanos (1).

O ZnO também é um semicondutor com uma banda de valência muito próxima do TiO₂ anatásio e devido à sua atividade fotocatalítica também possui ação biocida por mecanismo semelhante. Embora a ação bactericida do ZnO seja bastante conhecida, somente alguns exemplos de nanocompósitos poliméricos contendo nanopartículas de ZnO foram relatados na última década (41).

Pesquisas focando encapsulamento dos biocidas em micro ou nanocápsulas têm sido desenvolvidas com o objetivo de aumentar a longevidade e a eficiência dos revestimentos, baseadas no princípio de que, uma vez encapsulados, os biocidas serão lançados lentamente e somente quando da ocorrência de algum processo de danificação como, por exemplo, riscos, abrasão, mudança de pH, temperatura, força iônica, entre outros. Szabó *et al.* (42) preparam, pelo método de polimerização por emulsão, partículas de prata cobertas por polímero natural (uréia-formaldeído) que foram adicionadas numa tinta padrão comercial. A tinta preparada foi aplicada sobre chapas de vidros que foram expostas a um meio corrosivo (água de um lago) por 15 semanas. Por meio da determinação do teor de prata na água, os autores mostraram que houve uma liberação contínua deste agente biocida. Além disso, a presença das partículas de prata revestidas inibiu a adesão de microrganismos no revestimento, praticamente de maneira constante, o que provou a liberação controlada do componente biocida.

Revestimentos livres de agentes biocidas também podem ser utilizados com o objetivo de se evitar a incrustação causada por microrganismos e são uma alternativa às restrições ambientais impostas aos revestimentos tradicionais.

Polímeros com baixa energia de superfície são utilizados para evitar a adesão dos microrganismos, sendo os elastômeros de silicone amplamente utilizados com este propósito. Na literatura, estes revestimentos são designados como sendo “*Fouling Release* - FR” sendo os revestimentos tradicionais (contendo os agentes biocidas) designados como sendo “*Antifouling* - AF”. Entretanto, os revestimentos FR só são indicados para superfícies submetidas a movimentos a altas velocidades (25). A nanoestruturação da superfície também possibilita a obtenção de revestimentos com características de FR, pelo fato de também reduzir a energia superficial, alterando as propriedades de molhabilidade, assim como já foi apresentado para o caso da folha de Lótus.

Em termos práticos, os revestimentos FR baseados nos polímeros poliuretanos, fluorpoliuretanos e os já citados elastômeros de silicone são os mais utilizados. Entretanto, estes ainda sofrem a desvantagem de serem mecanicamente fracos e por isso facilmente sofrem danificações.

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas de revestimentos do tipo FR, Beigbender *et al.* (43) adicionaram nanotubos de carbono do tipo MWNT e nanopartículas de sepiolita (mineral silicato de magnésio hidratado) num revestimento à base de elastômero de silicone. Além das propriedades mecânicas, os autores também verificaram a eficiência da não adesão de microrganismos na superfície. Com relação ao revestimento modificado com o MWNT, os autores concluíram que a presença de somente 0,05 % (m/m) resultou numa melhoria significativa nas propriedades FR, apesar das propriedades mecânicas dos revestimentos como um todo (*bulk*) não terem sido alteradas, diferentemente das propriedades de superfície (ângulo de contato) que indicaram uma maior hidrofobicidade. A reorganização das moléculas na superfície do revestimento (que tem influência na energia de superfície) pela presença ou não dos MWNT foi uma hipótese levantada pelos autores para explicar os resultados obtidos. Adicionalmente, os autores levantaram a hipótese de que os MWNT podem favorecer lubrificação da superfície, favorecendo as propriedades FR observadas.

3.7. Propriedade condutora

Os polímeros condutores e suas nanopartículas e os nanotubos de carbono (já abordados anteriormente nos itens 3.2 e 3.3, respectivamente) são alternativas promissoras para conferir aos revestimentos orgânicos propriedades condutoras.

Com relação aos nanotubos de carbono, alguns pesquisadores pensam que estes serão muito úteis no campo dos revestimentos em geral, incluindo as tintas. Quando misturados com as tintas, os nanotubos tornam-se eletrostáticos facilitando a aderência destas. Neste sentido, carros nas linhas de produção poderiam ser revestidos com pigmentos de nanotubos de carbono com o objetivo de cortar custos de produção (44). Além disso, os nanotubos são materiais muito promissores para a indústria eletrônica ou de sensores, pelo fato de apresentarem propriedades metálicas ou semicondutoras (dependendo de sua estrutura).

4. Conclusões

A nanotecnologia pode ser utilizada para melhorar as propriedades dos revestimentos anticorrosivos de modo a atender tanto as novas demandas de setores industriais, como o de petróleo e gás, como das legislações ambientais, sendo seu uso promissor desde o pré-tratamento de pintura até a camada de tinta de acabamento. Neste contexto, o uso em conjunto da tecnologia sol-gel (silanização) com as diferentes nanopartículas (óxidos metálicos, polímeros condutores, argilas e nanotubos de carbono) pode melhorar seu desempenho não somente no que se refere às propriedades anticorrosivas por efeito barreira, como também às propriedades de adesão, dureza, resistência a riscos, resistência às intempéries, entre outras.

O estabelecimento da rota de funcionalização e a dispersão uniforme das nanopartículas nas resinas é a chave para o sucesso da aplicação desta tecnologia. Neste sentido, acredita-se que atualmente a aplicação da nanotecnologia no setor de tintas ainda está no estágio inicial e que uma revolução tecnológica poderá ocorrer, quando os desafios citados forem vencidos.

5. Referências bibliográficas

- (1) SEPEUR S. **Nanotechnology: Technical Basics and Application**. Vincentz Network: Hannover (2008). 170 p. (p. 12, 17, 43, 66, 67, 73, 82, 83, 85 e 148)
- (2) BOYD J.L., FREEMAN J.E. New ceramic-epoxy technology for Oil and Gas Drilling and Production In: Nace Corrosion Congress, paper 71, (1997). **Proceedings...**New Orleans: NACE
- (3) ITUAH I.A., STOCKWELL L., STAIR C.D., KUMAR R. Internal plastic-coated tubing on Coulomb yields 15% increase in dairy production. **Offshore Magazine**, v. 67, n.6, (2007). Disponível online em <http://www.offshore-mag.com>, Consultado em 14/12/2011
- (4) LEWIS R.E., BARBIN D.K. Selecting internal coatings for sweet oil well tubing service In: Nace Corrosion Congress, paper 15, (1999). **Proceedings...**San Antonio:NACE
- (5) WANG L.S., HONG R.Y. Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Nanoparticles) In: **Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications**, ISBN 978-953-307-165-7, Hard cover, Boreddy Reddy, 966 p., 2011 (p. 290 e 295)
- (6) BARNA E., RENTSCH D., BOMMER B., VITAL A., von TREBIATOWSKI O., GRAULE T. Surface Modification of Nanoparticles for Scratch Resistant Clear Coatings. **Raw Materials and Applications KGK**, v. jan.-feb., p. 49, 2007
- (7) NEOUZE M.-A., SCHUBERT U. Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands. **Monatsh Chem**, v. 139, p.183–195, 2008 doi 10.1007/s00706-007-0775-2

-
- (8) BARTHLOTT W., NEINHUIS C. *Planta*, v. 202, n-1-8, 1997 *apud* GHOSH S.K. **Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective**, cap. 1 ISBN 3-527-31296-X., 371 p. 2006 (p. 9)
 - (9) KANG J.-S., YU C.-L., ZHANG F.-A. Effect of Silane Modified SiO₂ Particles on Poly(MMA-HEMA) Soap-free Emulsion Polymerization. **Iranian Polymer Journal**, v. 18, n. 12, p. 927-935, 2009
 - (10) HWANG J.S., LEE J., CHANG Y.H., Surface Properties of Silane-Treated Titania Nanoparticles and Their Rheological Behavior in Silicone Oil. **Macromolecular Research**, v. 13, n. 5, p. 409-417, 2005
 - (11) SEO, J.Y., HAN, M., Multi-functional hybrid coatings containing silica nanoparticles and anti-corrosive acrylate monomer for scratch and corrosion resistance. **Nanotechnology**, v. 22, 2011, 9p, 025601, doi:10.1088/0957-4484/22/2/025601
 - (12) LEE J.H., RHEE K.Y., LEE J.H. Effects of moisture absorption and surface modification using 3-aminopropyltriethoxysilane on the tensile and fracture characteristics of MWCNT/epoxy nanocomposites. **Applied Surface Science**. v. 256, n. 24, p. 7658-7667, 2010
 - (13) MA X.K., LEE N.H., OH H.J., KIM J.W., RHEE C.K., PARK K.S., KIM S.J. Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 358, n. 1-3, p. 172-176, 2010
 - (14) RAMEZANZADEH B., ATTAR M.M. An evaluation of the corrosion resistance and adhesion properties of an epoxy-nanocomposite on a hot-dip galvanized steel (HDG) treated by different kinds of conversion coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 4649-4657, 2011
 - (15) KIM S.K. Nano Technology in Marine Coatings Paints. In: **International Marine Coatings Summit (NACE) (2008)** South Korea. Disponível em <http://events.nace.org/conferences/IMCS2008/papers/22.pdf> Acesso em 10/10/2011
 - (16) WANG Z., HAN E., LIU F., KE W. Fire and Corrosion Resistances of Intumescent Nano-coating Containing Nano-SiO₂ in Salt Spray Condition. **J. Mater. Sci. Technol.**, v. 26, n. 1, p. 75-81, 2010
 - (17) SHI H., LIU F., YANG L., HAN E. Characterization of protective performance of epoxy reinforced with nanometer-sized TiO₂ and SiO₂. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, p. 359-368, 2008
 - (18) SHI X., NGUYEN T.A., SUO Z., LIU Y. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 237-245, 2009
 - (19) DHOKE S.K., KHANNA A.S. Effect of nano-Fe₂O₃ particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings. **Corrosion Science**, v. 51, p. 6-20, 2009
 - (20) RAMEZANZADEH B., ATTAR M.M. Studying the effects of micro and nano sized ZnO particles on the corrosion resistance and deterioration behavior of an epoxy-polyamide coating on hot-dip galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p. 314-328, 2011

-
- (21) RAMEZANZADEH B., ATTAR M.M. FARZAM M. A study on the anticorrosion performance of the epoxy–polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, in press (2011)
- (22) BEHZADNASAB M., MIRABEDINI S.M., KABIRI K., JAMALI S. Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 89-98, 2011
- (23) **PF ONLINE Magazine**. Nanoparticles, nanotubes and nanocompósitos. Disponível em:Postado online em 04/012005, acesso online em 29/08/2011
<http://www.pfonline.com/articles/nanoparticles-nanotubes-and-nanocomposites>
- (24) BAGHERZADEH M.R., MAHDAVI F. Preparation of epoxy–clay nanocomposite and investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, p. 117-120, 2007
- (25) MATHIAZHAGAN A., JOSEPH R., Nanotechnology – A New Prospective in Organic coating – Review. **International Journal of Engineering and Applications**, v. 2, n. 4 , p. 225-237, 2011
- (26) LAI M.-C., CHANG K.-C., CHANG K.-C., YEH J.M., LIOU S.J., HSIEH M.F., CHANG H.S., Advanced environmentally friendly anticorrosive materials prepared from water-based polyacrylate/Na⁺-MMT clay nanocomposite latexes. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4219-4228, 2007
- (27) GERGELY A., PFEIFER É., BERTÓTI I., TÖRÖK T., KÁLMÁN E., Corrosion protection of cold-rolled steel by zinc-rich epoxy paint coatings loaded with nano-size alumina supported polypyrrole. **Corrosion Science**, in press (2011)
- (28) RADHAKRISHNAN S., SIJU C.R., MAHANTA D., PATIL S., MADRAS G. Conducting polyaniline–nano-TiO₂ composites for smart corrosion resistant coatings. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1249-1254, 2009
- (29) BAGHZADEH M.R., GHASEMI M., MAHDAVI F., SHARIATPANAHI H. Investigation on anticorrosion performance of nano and micro polyaniline in new water-based epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, in press (2011)
- (30) DASHTIZADEH A., ABDOUSS M., MAHDAVI H., KHORASSANI M., Acrylic coatings exhibiting improved hardness, solvent resistance and glossiness by using silica nano-composites. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 2118-2125, 2011
- (31) WANG Y., LIMB S., LUO J.L., XU Z.H. Tribological and corrosion behavior of Al₂O₃/polymer nanocomposite coatings. **Wear**, v. 260, p. 976-983, 2006
- (32) XIONG J., ZHENG Z., JIANG H., YE S., WANG X., Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite. **Composites: Part A**, v. 38, p. 132-137, 2007
- (33) MONTEMOR M.F., FERREIRA M.G.S. Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-aminosilane coatings modified with carbon nanotubes activated with rare-earth salts applied on AZ31 Magnesium alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, n. 19, p. 4766-4774, 2008

-
- (34) AGLAN A., ALLIE A., LUDWICK A., KOONS L. Formulation and evaluation of nano-structured polymeric coatings for corrosion protection. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 370-378, 2007
- (35) DELUCCHI M., RICOTTI R., CERISOLA G. Influence of micro- and nano-fillers on chemico-physical properties of epoxy-based materials. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, n. 1-2, p. 58-64, 2011
- (36) RASHVAND M., RANJBAR Z., RASTEGAR S. Nano zinc oxide as a UV-stabilizer for aromatic polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p. 362-368, 2011
- (37) VENTURINI P. Nanotechnology in coatings In: EuroNanoForum2009. **Proceedings**...EuroNanoForumPrague,Czech Republic. Acesso online em 10/10/2011 http://www.czech-in.org/enf2009/ppt/C3_Venturiny_Y.pdf
- (38) ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 3, June 1998 . Available from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000300013&lng=en&nrm=iso. Acesso em 05 Mar. 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421998000300013>.
- (39) SAJI V.S., THOMAS J. Nanomaterials for corrosion control. **Current Science**, v. 92, n. 1, p. 51-55, 2007
- (40) GUO Y., JIANG D., ZHANG X., ZHANG Z., WANG Q. Room temperature synthesis of water-repellent polystyrene nanocomposite coating. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 7088-7090, 2010
- (41) MUÑOZ-BONILLA A., FERNÁNDEZ-GARCÍA M. Polymeric materials with antimicrobial activity. **Progress in Polymer Science**, in press (2011)
- (42) SZABÓ T., MOLNÁR-NAGY L., BOGNÁR J., NYIKOS L., TELEGDI J., Self-healing microcapsules and slow release microspheres in paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 52-57, 2011
- (43) BEIGBEDER A., DEGEE P., COHLAH S.L., MUTTON R.J., CLARE A.S., PETTITT M.E., CALLOW M.E., CALLOW J.A., DUBOIS P., Preparation and characterization of silicone based coating filled with carbon nanotubes and natural sepiolite and their application as marine fouling-release coatings. **Biofouling**, v. 24, n. 4, p. 291-302, 2008
- (44) WILLIAMS L., ADAMS W., **Nanotechnology Demystified**. McGraw-Hill Professional (2006) 343 p. pp. 143

6. Lista de abreviaturas e símbolos

AF	Revestimentos <i>antifouling</i> que normalmente possuem agentes biocidas
AFM	Microscopia de força atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
3-APTMS	3-aminopropiltrimetoxissilano
γ-APS	γ -Aminopropiltriethoxissilano
BC	Banda de condução – efeito fotoelétrico em semicondutores
BV	Banda de valência – efeito fotoelétrico em semicondutores
CTAB	Surfactante catiônico de brometo de cetiltrimetilamônio
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FR	Revestimentos <i>Fouling Release</i> que evitam a adesão dos microorganismos
GPTMS	3-glicidoxipropiltrimetoxissilano
ICP	Polímeros intrinsecamente condutores
MEMO	γ –metacriloxipropiltrimetoxissilano
MNT	Montmorilonita
MWNT	Nanotubo de carbono de parede múltipla (<i>Multi-walled carbon nanotubes</i>)
NTC	Nanotubo de carbono
PANI	Polímero polianilina
PCN	Nanocompósito Argilo-Polimérico (<i>Polymer Clay Nanocomposites</i>)
PMMA	Polimetilmetacrilato
Ppy	Polímero polipirrol
PTFE	Politetrafluoretileno (<i>Teflon</i> [®])
PU	Poliuretano
PVB	Polímero polivinilbutiral
PVD	Deposição física em fase vapor (<i>Physical vapour deposition</i>)
SWNT	Nanotubo de carbono de parede única (<i>Single-Walled Carbon Nanotube</i>)
TBT	Tributilestanho
TEOS	tetraetilortossilano
<i>Tg</i>	Temperatura de transição vítrea
UV	Radiação ultravioleta
-OH	Grupo hidroxila
OH•	Radical hidroxila
e⁻	Elétrons livres na banda de condução. Efeito fotoelétrico em semicondutores
h⁺	“Buracos de elétrons” positivamente carregado na BV. Efeito fotoelétrico em semicondutores