

## ESTUDO PROSPECTIVO SOBRE O USO DE NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ CERÂMICA APLICADOS EM REVESTIMENTOS DE AÇO CARBONO COMO PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

### PROSPECTIVE STUDY ON THE USE OF NANOCOMPOSITES WITH CERAMIC MATRIX APPLIED IN CARBON STEEL COATINGS AS A PROTECTION AGAINST CORROSION

#### Resumo

*O contato direto com a atmosfera ou qualquer outro meio contendo oxigênio, água ou umidade, produz no aço carbono uma forma de corrosão generalizada, com a formação de camadas de óxidos. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial tecnológico de nanocompósito com matriz cerâmica aplicado em revestimento de aço carbono para anticorrosão, com estudos nas bases de dados de patentes INPI, DERWENT, ESPACENET, USPTO, e na base de dados de artigos Web of Science, Scielo e Scopus.*

**Palavras-chave:** aço carbono; corrosão; matriz cerâmica; nanocompósito.

#### Abstract

*Direct contact with the atmosphere or any other medium containing oxygen, water or moisture, produces in the carbon steel a form of generalized corrosion, with the formation of layers of oxides. In this sense, the present work had as objective to evaluate the technological potential of nanocomposite with ceramic matrix applied in coating of carbon steel for anticorrosion, with studies in the databases of patents INPI, DERWENT, ESPACENET, USPTO and in the database of articles Web of Science, Scielo and Scopus.*

**Key-words:** carbon steel; corrosion; ceramic matrix; nanocomposite.

## 1. Introdução

O aço carbono é a liga metálica mais largamente utilizada para construção de estruturas e equipamentos devido as suas excelentes propriedades mecânica. Em geral define-se, metalurgicamente, “aço carbono” como sendo uma liga de ferro contendo entre 0,05 e 2,0% em massa de carbono. Além do ferro e do carbono, esses aços contêm sempre alguma quantidade de manganês, enxofre e fósforo, podendo apresentar ainda pequena quantidade de silício, alumínio e cobre (RODRIGUES et al., 2019).

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material aliada ou não a esforços mecânicos e, no caso dos metais, ocorre de modo espontâneo envolvendo processos químicos ou eletroquímicos influenciados pela natureza do metal, pelo meio corrosivo e as condições operacionais do sistema, tornando necessário definir um método para proteção visando evitar ou reduzir os danos causados pela corrosão (ROCHA et al. 2014).

Nanocompósitos constituem uma classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica. Esta classe de materiais começou a ser estudada na década de 1980 pelo Laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila (BOURBIGOT et al., 2002; ALEXANDRE et al., 2000).

A fase inorgânica mais utilizada na preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila montmorilonita de origem natural, cuja razão de aspecto é bastante elevada. Apresenta boa capacidade de delaminação somada à alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e de extrusão, fatores que levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada (WEI et al. 2018).

Atualmente, o uso do composto fosfato como partículas inorgânicas para melhorar a resistência à corrosão do revestimento se popularizou devido às suas propriedades promissoras (DEYAB, et al. 2016). As partículas de fosfato reagem com superfície de metal formando camada protetora e bloqueia os poros de revestimento o que melhora as propriedades anti-corrosão do revestimento (DEYAB et al. 2015).

Argilas são minerais filossilicatos que conferem plasticidade e endurecem após secagem ou queima (GUGGENHEIM, et al. 1995). O uso dessa família mineral é principalmente com base em sua grande área superficial, capacidade de troca catiônica e baixa toxicidade (AGUZZI et al., 2007). As propriedades funcionais mais importantes destes minerais são a capacidade de adsorção e troca de cátions, a solubilidade e as propriedades reológicas (CARRETERO et al., 2009).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial tecnológico de nanocompósito com matriz cerâmica aplicado em revestimento de aço carbono para anticorrosão, com estudos nas bases de dados de patentes INPI, DERWENT, ESPACENET, USPTO, e nas bases de dados de artigos *Web of Science*, Scielo e Scopus.

## 2. Metodologia

A prospecção foi baseada na pesquisa de patentes depositadas e de artigos publicados. Os bancos de dados utilizados para busca de anterioridade de patentes foram: *European Patent Office* (EPO) - Instituto Europeu de Patentes, *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) – Departamento de Comércio dos Estados Unidos, Derwent, e Instituto Nacional da Propriedade Industrial do Brasil (INPI). Para os artigos científicos, foram realizadas buscas nas bases de periódicos *Web of Science*, SCIELO e SCOPUS. O levantamento de todos os dados foi realizado em dezembro de 2018.

Inicialmente, as pesquisas foram realizadas para rastrear patentes e artigos com aplicação de nanocompósito com matriz cerâmica, através do uso das palavras-chave “*nanocomposite and matrix and ceramics*”, no título e no *abstract*.

Procurou-se também a aplicação para proteção contra corrosão, na tentativa de maior abrangência de número de documentos de patentes e artigos, utilizando os termos “*nanocomposite and matrix and ceramics*” com “*steel and protection and corrosion*”. As buscas com essas palavras-chave foram realizadas envolvendo as bases de dados científicos (artigos) e bancos de dados de patentes, os quais foram descritos à priori. Neste trabalho foram utilizadas as mesmas combinações de palavras-chave para o banco de dados nacional, porém escritas em português.

## 3. Resultados e Discussão

O levantamento realizado demonstrou que a combinação de palavras-chave mais adequada para o escopo do estudo foi “*nanocomposite and matrix and ceramic and steel and protection and corrosion*”, que apresentou 7 resultados de documentos patentários na base USPTO, e o número de 10 e 5 artigos para as bases Scopus e *Web of Science*, respectivamente (Tabela 1). Desse modo, levou-se em consideração, para a construção dos gráficos, apenas os resultados dessa combinação de palavras-chave determinada. Devido ao baixo número de resultados encontrados entre artigos publicados e patentes depositadas, tendo por base a conexão obtida através das combinações de palavras-chave, é possível verificar o quão inovador é esse tema, bem como o elevado potencial de discussão e estudos sobre essa vertente, podendo levar a importantes avanços e grandes aplicações tecnológicas.

Tabela 1 – Estratégia de busca utilizada para a realização das análises patentária e bibliométrica

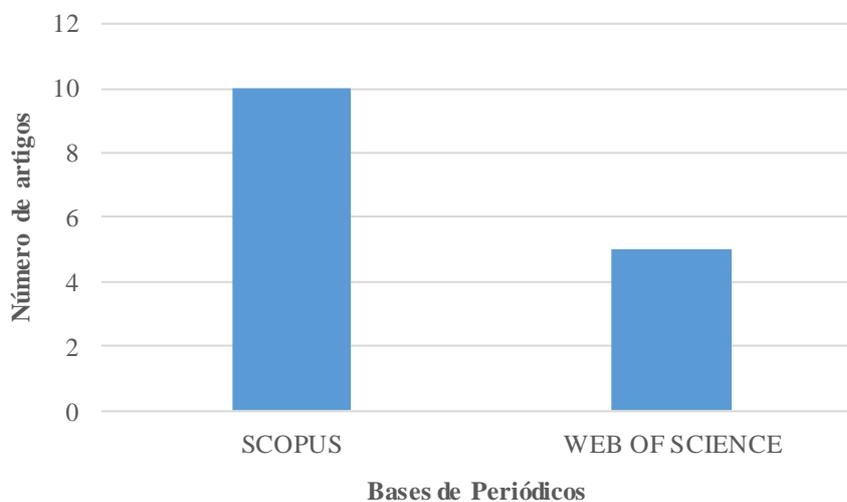
PALAVRAS-CHAVE	INPI	USPTO	DERWENT	ESPACENET	SCIELO	SCOPUS	WEB OF SCIENCE
<i>nanocomposite</i>	131	1035	8207	8695	61	97437	92103
<i>nanocomposite and matrix</i>	33	766	1157	1294	19	25561	23192
<i>nanocomposite and matrix and ceramic</i>	0	305	123	56	0	1296	1256
<i>nanocomposite and matrix and ceramic and steel</i>	0	121	11	0	0	72	62
<i>nanocomposite and matrix and ceramic and steel and protection</i>	0	20	0	0	0	11	6
<i>nanocomposite and matrix and ceramic and steel and protection and corrosion</i>	0	7	0	0	0	10	5

Autoria própria (2018).

### 3.1. Análise bibliométrica

O levantamento realizado para as bases de periódicos contabilizou 15 publicações, sendo 10 artigos na base SCOPUS e 5 na *Web of Science*, em contrapartida, não foi encontrado nenhum registro na SCIELO (Figura 1).

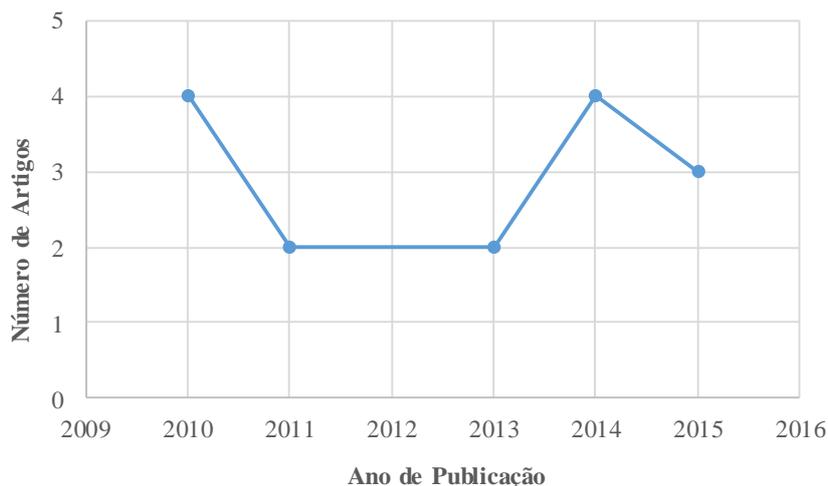
Figura 1 – Distribuição de artigos depositados por base periódicos



Fonte: Autoria própria (2018)

A Figura 2 relaciona a distribuição de artigos por ano de publicação, de modo que é possível verificar a importância e novidade em relação à temática, em que período se deu maior expressividade no tocante às pesquisas sobre a tecnologia, e qual o nível da produção dos pesquisadores de acordo com os registros contabilizados pelo levantamento bibliométrico.

Figura 2 – Distribuição de artigos por ano de publicação

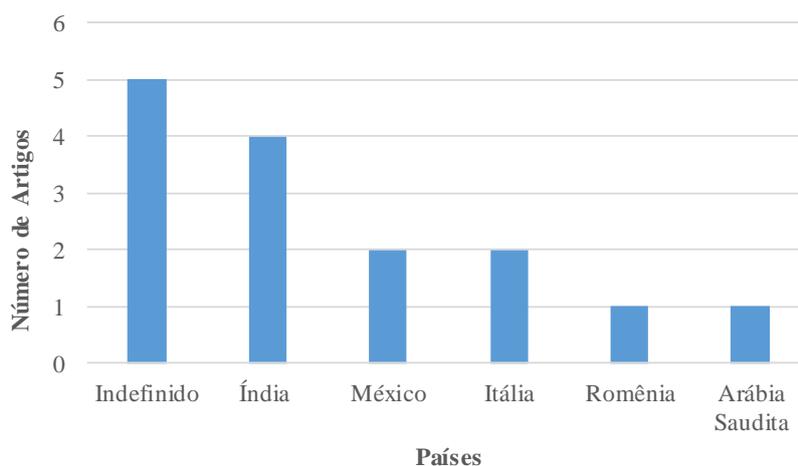


Fonte: Autoria própria (2018)

Observa-se que as publicações ficaram compreendidas no horizonte temporal entre 2010 e 2015, caracterizando, assim, um curto período de publicação, no qual o maior número de registros encontrados pela busca foi de 4 publicações para o ano de 2010, que se repetiu em 2014, com o mesmo número.

Observa-se também que entre os anos de 2011 e 2013 foi contabilizado um número menor, sendo apenas 2 por ano, e que o ano de 2015, sendo o último levantado na busca, contou apenas 3 publicações, caracterizando uma queda em relação ao ano anterior. A Figura 3 apresenta a distribuição de publicações por país de origem.

Figura 3 – Distribuição de artigos publicados por país

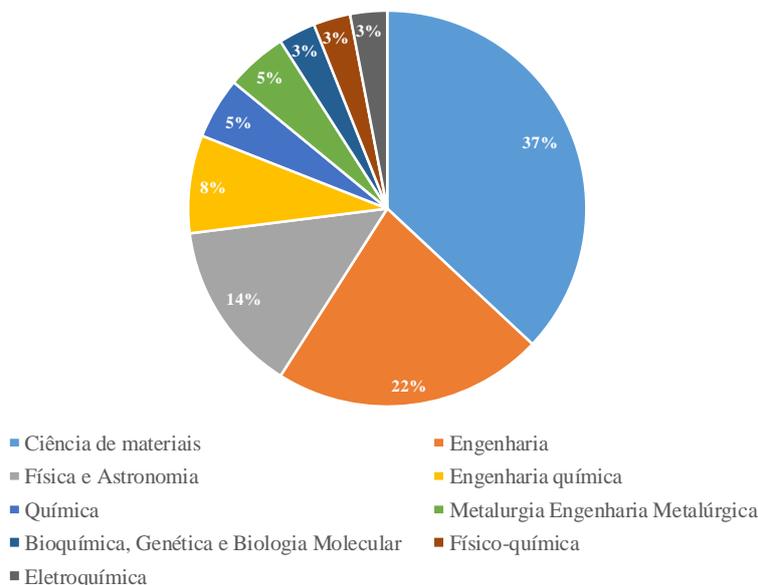


Fonte: Autoria própria (2018)

Conforme ilustrado na Figura 3, o país que detêm o maior número de publicações para a vertente temática em estudo é a Índia, contabilizando um total de 4 publicações, seguido pelo México e a Itália, os quais somam juntos 4 publicações, e, por último, vêm a Romênia e a Arábia Saudita, com 1 publicação cada. Não obstante, foram levantadas pela busca 5 publicações com origem indefinida, sendo que as mesmas correspondem a artigos publicados em anais de congressos científicos, contudo, com origens não especificadas nas bases de periódicos.

O levantamento bibliométrico também registrou a distribuição do número de artigos por área de publicação, que representa as principais áreas temáticas para as quais estão voltados os artigos encontrados através da busca, tendo como principal objetivo dessa análise tomar ciência sobre o enfoque dos pesquisadores para cada uma das vertentes temáticas da tecnologia em estudo, como é possível observar na Figura 4.

Figura 4 – Distribuição de artigos por área de publicação



Fonte: Autoria própria (2018)

Conforme observado na Figura 4, a principal área de publicação é de Ciência de Materiais, a qual engloba 37% dos artigos encontrados, e, em seguida, vem a área da Engenharia, contando com 22% do volume de publicações. Física e Astronomia é o terceiro campo temático com maior representatividade para o levantamento realizado, com 14%. As demais vertentes possuem enfoque mais variados, como Engenharia química (8%), Química, e Metalurgia e Engenharia Metalúrgica, ambos os campos temáticos representando 5% dos artigos publicados cada um, e, por fim,

Bioquímica, Genética e Biologia Molecular, Físico-química, e Eletroquímica, representando, cada um deles, 3% dos artigos levantados através da pesquisa.

Dentre os artigos encontrados por meio da busca nas bases de periódicos, observou-se que são utilizados diferentes tipos de materiais nanocompósitos para aplicações em revestimentos, seja para ferramentas mecânicas ou mesmo para dispositivos médicos. As propriedades dos compósitos estão intimamente ligadas à área da superfície de interface e da intensidade de interação intermolecular entre matriz e carga, por isso a dispersão em nanoescala de cargas ou nanoestruturas controladas no compósito pode introduzir propriedades físicas e novos comportamentos desejados, ausentes em matrizes não preenchidas (PATIL, 2015).

Dentre os artigos encontrados, destaca-se *Study of the influence of sonication during the electrodeposition of nickel matrix nanocomposite coatings on the protective properties*, que realizou um estudo sobre as propriedades dos revestimentos nanocompósitos com matrizes de níquel, utilizando dois nanopós, carbeto de silício e alumina, aplicados a revestimentos em substrato de aço. O artigo *Effect of ZrO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> dispersion on the thermal stability, mechanical properties and corrosion behavior of hybrid coatings deposited on carbon steel* realizou um estudo sobre a preparação de nanocompósitos utilizando a incorporação direta de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> em matriz de poliuretano (PU), para reforçar revestimentos de PU em retardar a corrosão e melhorar as propriedades mecânicas do aço carbono.

### 3.2. Análise de documentos patentários

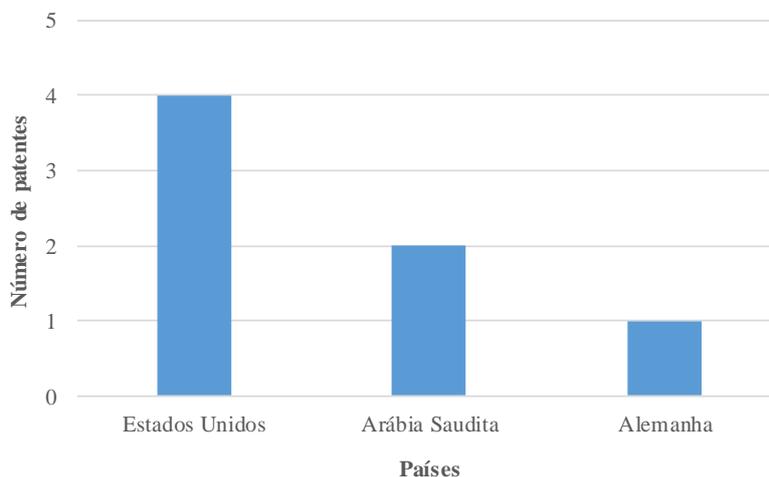
A partir das pesquisas realizadas nas bases de patentes, utilizando como estratégia de busca a combinação de palavras-chave relacionada à priori, o levantamento de documentos patentários contabilizou 7 registros na base USPTO, os quais foram depositados entre os anos de 1999 e 2016, e, em contrapartida, não encontrou nenhum registro para as bases INPI, DERWENT e ESPACENET.

É importante destacar que as patentes encontradas estão relacionadas a filmes de nanocompósitos, métodos de preparação, mostrando a importância na formação de materiais para revestimento e com características protetoras. Por outro lado, superfícies não protegidas tendem a ter sua vida útil reduzida, seja também pela má distribuição do revestimento sobre a superfície do material, comprometendo sua durabilidade, de modo que a corrosão é capaz de atingir pontos onde não houve perfeita dispersão do agente protetor.

Assim sendo, desde o ano em que se depositou a primeira patente (1999), o número de registros tem se mantido sem nenhuma variação, contabilizando apenas 1 depósito por ano, variando apenas os intervalos entre os depósitos. Desde o primeiro registro, não foi encontrada na busca nenhuma outra patente até o ano de 2004, no qual se deu o segundo depósito. De 2008 a 2010 três patentes foram depositadas consecutivamente, uma a cada ano, contudo, logo após, deu-se mais um período sem registros até 2014. Os anos de 2015 e 2016 foram os dois últimos anos nos quais a busca registrou depósitos de patentes, sendo, portanto, uma patente depositada para cada ano.

Conforme ilustrado na Figura 7, Os Estados Unidos foram o país com maior número de depósitos de patentes, contabilizando um total de 4 patentes depositadas, seguido pela Arábia Saudita, em que foram contabilizados 2 registros de depósitos de patentes, e, por fim, com apenas uma patente depositada, vem a Alemanha, ocupando a terceira colocação.

Figura 7 - Distribuição do número de patentes por países depositantes

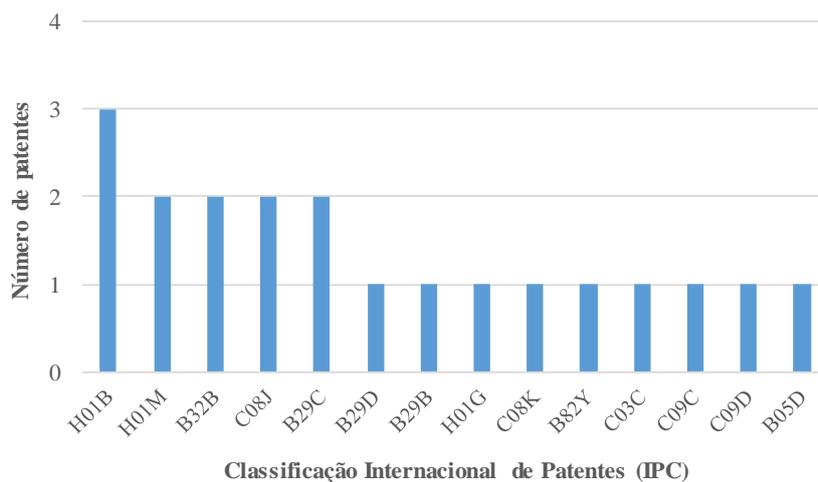


Fonte: Autoria própria (2018)

Em relação à distribuição de patentes por países depositantes (Figura 7), fica claro que poucos foram os países que buscaram desenvolver tecnologias com foco nessa linha, evidenciando, assim, a carência em relação ao estudo da temática pelos pesquisadores, como também o interesse dos demais governos em fomentar a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias nessa área.

A Classificação Internacional de Patentes (*International Patent Classification-IPC*, em inglês) classifica as patentes de acordo com a área tecnológica a que pertencem através de códigos compostos de letras e números, como os ilustrados pela Figura 8.

Figura 8 – Distribuição de patentes depositadas por código IPC



Fonte: Autoria própria (2018)

Como pode-se notar por meio da Figura 8, uma patente pode receber inúmeras classificações, a depender da área tecnológica em que estão compreendidas. Assim sendo, ressaltam-se os três primeiros códigos, seguindo aquele de maior ocorrência, o H01B (cabos; condutores; isoladores; uso de materiais específicos devido as suas propriedades condutoras, isolantes ou dielétricas), em seguida vem H01M (processos ou meios, p. ex. baterias, para a conversão direta da energia química em energia elétrica), e B32B (produtos em camadas, i.e. produtos estruturados com camadas de forma plana ou não plana, p. ex. em forma celular ou alveolar).

Esse mecanismo de classificação é de suma importância no sentido de organizar, de forma sistemática e universal, o grande volume de tecnologias criadas a cada ano, como também para facilitar a sua busca quando da infinidade de documentos depositados nos diversos escritórios de patentes ao redor do mundo.

#### 4. Conclusão

Por tudo isso, considera-se que a avaliação do potencial tecnológico de nanocompósito com matriz cerâmica aplicado em revestimento de aço carbono para anticorrosão demonstrou ser de grande relevância, se confirmando através da realização de buscas de anterioridades nas bases de periódicos e de documentos patentários, de modo que o levantamento desses dados mostrou que o tema em estudo foi pouco explorado pelos pesquisadores, o que se percebe em função dos poucos números de artigos publicados e patentes depositadas nas bases de dados.

Como discutido, ainda são poucos os países que perceberam a relevância do tema proposto, sendo a Índia o país com o maior número de publicações, e, atrelado a isso, percebeu-se também o quão intermitente foram essas publicações. Quanto a área de publicação, notou-se que a Ciência de Materiais engloba o maior número de artigos publicados. Semelhantemente, se tratando das patentes, é possível verificar que poucos foram os países que desenvolveram tecnologias com esse foco, sendo que também não há uma tendência de continuidade no período em que se registrou os depósitos das patentes, representando também períodos intervalados, ficando esses documentos classificados, principalmente, sob o código H01B que abrange os cabos; condutores; isoladores; uso de materiais específicos devido as suas propriedades condutoras, isolantes ou dielétricas.

Não obstante, é importante salientar a importância dessa temática no que tange a pesquisa e o desenvolvimento (P&D), o estudo sistemático dos conceitos que ela abrange, bem como seu grande potencial tecnológico. Desse modo, acredita-se que o tema tem ainda muito a ser discutido, e acredita-se também que o Brasil pode ter desempenhos significativos com a expansão e visualização do mesmo.

Como sugestão para estudos futuros, tendo em vista a importância da proteção de sistemas mecânicos que suportam componentes suscetíveis à corrosão e os mais variados mecanismos de intervenção, indica-se, então, pesquisas sobre a influência da biocorrosão sobre o desgaste de tubulações de petróleo e gás, como também o estudo sobre o desgaste de componentes e estruturas metálicas utilizadas na construção civil, tendo por objetivo encontrar soluções para esses problemas de caráter emergencial.

## Referências

- AGUZZI, C., CERESO, P., VISERAS, C., & CARAMELLA, C. Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1-3, p. 22-36, 2007.
- ALEXANDRE, M., & DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1-2, p. 1-63, 2000.
- BOURBIGOT, S., DEVAUX, E., & FLAMBARD, X. Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles. **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, n. 2, p. 397-402, 2002.
- CARRETERO, M. I., & POZO, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 1, p. 73-80, 2009.
- DEYAB, M. A., EDDAHAOUI, K., ESSEHLI, R., BENMOKHTAR, S., RHADFI, T., DE RICCARDIS, A., & MELE, G. Influence of newly synthesized titanium phosphates on the corrosion protection properties of alkyd coating. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 699-703, 2016.

DEYAB, M. A., ESSEHLI, R., & EL BALI, B. Performance evaluation of phosphite  $\text{NaCo}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as a corrosion inhibitor for aluminum in engine coolant solutions. **RSC Advances**, v. 5, n. 60, p. 48868-48874, 2015.

DEYAB, M. A.; ESSEHLI, R.; EL BALI, B. Inhibition of copper corrosion in cooling seawater under flowing conditions by novel pyrophosphate. **RSC Advances**, v. 5, n. 79, p. 64326-64334, 2015.

GUGGENHEIM, S., & MARTIN, R. T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and clay minerals**, v. 43, n. 2, p. 255-256, 1995.

PATIL, Shivendra Shraavan et al. NANOFILLERS IN SURFACE COATINGS: A REVIEW. **Moroccan Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 3, n. 4, p. Mor. J. Chem. 3 N°4 (2015) 730-740, nov. 2015.

ROCHA, J. C., GOMES, J. A. C. P. & D'ELIA, E. Aqueous extracts of mango and orange peel as green inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. **Materials Research**, 17(6), 1581-1587, 2014.

RODRIGUES, J. P. C., & LAÍM, L. Comparing fire behaviour of restrained hollow stainless steel with carbon steel columns. **Journal of Constructional Steel Research**, v. 153, p. 449-458, 2019.

WEI, Q., WANG, X., NING, X., LI, X., SHAO, J., LI, H., ... & HOU, B. Characteristics and anticorrosion performance of  $\text{WSe}_2/\text{TiO}_2$  nanocomposite materials for 304 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 352, p. 26-32, 2018.