



IBP_1271_06

REVESTIMENTO DE NANOMATERIAIS ANTI-CORROSIVOS BASEADO EM PMMA/BENTONITA

Ariosvaldo A. B. Sobrinho¹, Luiz R. A. Pontes², Marcos
A. R. Baracho³, Edjânio B. Araújo⁴, Claudia M. Costa⁵
Danielly V. de Lucena⁶, Elvia Leal⁷

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

Estudos realizados por empresas petrolíferas têm mostrado que os dutos de transporte em atividade em todo o mundo apresentam sérios problemas de corrosão interna e de formação de depósitos, tanto orgânicos como inorgânicos. A extensão e gravidade destes problemas estão relacionadas com os tipos de produtos transportados, com as condições de operação e com a localização destes equipamentos, implicando em manutenções periódicas e causando sérios prejuízos às empresas tanto do ponto de vista do processo, como pela necessidade de interrupção das atividades. Na tentativa de prolongar a vida útil destes equipamentos, sentiu-se a necessidade de desenvolver novas pesquisas na área de revestimentos e tintas anticorrosivas adequadas, que não provoquem contaminação ambiental e ao mesmo tempo prolonguem a vida útil de tais artefatos. Representando uma economia anual da ordem de bilhões de dólares para os países detentores de recursos energéticos a base do petróleo. Portanto, o objetivo principal desta pesquisa está no desenvolvimento e na aplicação de nanocompósitos polímero/argila, utilizando polímeros vinílicos (PMMA, PS) e argilas organofílicas (Brasgel), para uso como revestimentos (tintas e vernizes) com alta resistência à corrosão, para serem aplicados sobre estruturas metálicas utilizadas na indústria petrolífera. Pois estes, em sua maioria, são importados e/ou fornecidos por empresas estrangeiras, o que resulta em altos custos para as indústrias petrolíferas nacionais.

Abstract

Studies carried out by petroliferous companies have shown that ducts for transport of petroleum in utilization in the whole world has presented serious problems of internal corrosion such as formation of deposits of organic and inorganic materials in its internal surfaces. Therefore becomes necessary to develop anticorrosive research on inks and coverings for use on metallic materials that do not provoke ambient contamination and at the same time they draw out the useful life of such devices. Therefore, the main objective of this research is in the development and the application of nanomaterials polymer/clay for use as coat (inks and varnishes) with high resistance to the corrosion to be applied on used metallic structures in the industry of the petroleum. Various samples of nanomaterials using PMMA and organophilic clay were obtained. The commercial quaternary ammonium salt used was Dodigen 1611, supplied by Clariant/Brazil

¹ PHD/Université de Paris VI, Química e Físico-Química de Polímeros – UFCG

² PHD/Université de Nancy, Cerâmicas Avançadas – UFPB

³ Doutor, Fluidos e Sistemas Porosos – UFCG

⁴ Doutor, Engenharia de Processos – UFPB

⁵ Estudante de Graduação, Engenharia de Materiais – UFCG

⁶ Pesquisadora, Engenharia de Materiais – UFCG

⁷ Estudante de Graduação, Engenharia de Materiais – UFCG

1. Introdução

Do ponto de vista clássico defini-se a corrosão como sendo um processo de degradação dos materiais metálicos pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos ⁽¹⁾. A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam estes metálicos como os aços ou as ligas de cobre, por exemplo, ou não metálicos como os plásticos, cerâmicas ou concreto. Porém, é a corrosão de materiais metálicos que ganha ênfase nesta pesquisa, pois na realidade, mais de um terço da produção total de metal está sendo eliminada antes mesmo da etapa de consumo devido às grandes proporções alcançadas pela corrosão. Pesquisas mostram que cerca de 7-8% de GNP das nações industrializadas está sendo perdido devido à corrosão ⁽²⁾. A complexidade do problema tem tomado proporções com o advento do desenvolvimento, com o rápido crescimento da industrialização e com as enormes infra-estruturas que conseqüentemente levam a um ambiente cada vez mais poluído, logo, os metais que ficam expostos a esta poluição se tornam mais vulneráveis à corrosão. O aço, por exemplo, que é o principal metal usado mundialmente, também é susceptível a deterioração devido à corrosão ambiental ⁽²⁾.

Entretanto, no processo de corrosão, os metais reagem com elementos presentes no meio (O_2 , S, H_2S , CO_2 entre outros) produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza. Este processo é dito espontâneo, pois, com exceção de alguns metais nobres, quase todos os demais metais tendem a reagir com líquidos ou gases do meio onde estão expostos buscando alcançarem seu estado de mais baixa energia como o exposto na **Figura 1** abaixo ⁽³⁾.

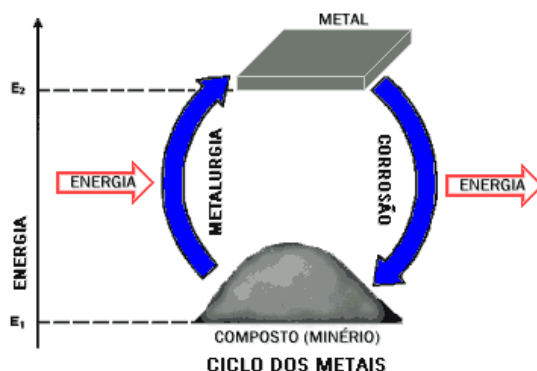


Figura 1. Ciclo de energia dos metais ao passarem pelo processo de corrosão ⁽³⁾.

Na indústria petrolífera, a grande maioria das estruturas de engenharia como navios, rebocadores e plataformas que são utilizadas na prospecção de petróleo é construída utilizando prioritariamente materiais metálicos, e como se não bastasse, estas estruturas, em grande parte, desempenham suas funções em ambientes de alta salinidade (água do mar), levando assim, a uma aceleração do processo corrosivo ⁽⁴⁾. Portanto, o resultado dessas condições adversas, onde se desenvolve a grande maioria dos trabalhos de prospecção de petróleo, é um alto custo de manutenção e/ou renovação dos equipamentos utilizados, o que significa em altas perdas para a indústria petrolífera.

A corrosão atmosférica de um substrato ferroso em geral é resultado da reação do oxigênio com a água/umidade. Portanto, se um destes elementos for eliminado por completo, a corrosão não acontece, como no caso de regiões desérticas e de regiões polares, onde existe a presença de ar seco com uma umidade relativa inferior a 30% ⁽⁵⁾. Na presença de agentes poluentes atmosféricos como HCl , SO_2 , NH_3 , e partículas como pó, sujeira e fuligem, a corrosão é bastante agravada ⁽⁵⁾.

O desempenho e a utilidade dos revestimentos são definidos por suas habilidades em resistir à destruição da área superficial do metal. Quantitativamente a taxa de corrosão de um metal não deveria exceder a 0,01mm por ano. Um meio de redução destas perdas está no desenvolvimento de revestimentos poliméricos, seja na forma de tintas, vernizes ou adesivos de alta resistência à corrosão, que poderão ser usados na tentativa de prolongar a vida útil de estruturas metálicas ⁽⁶⁾.

Os revestimentos orgânicos, em geral, podem ser obtidos em forma de pó, em solução orgânica ou em dispersão, que pode ser aquosa ou não-aquosa, sendo que esse último tipo dá origem a organossóis e a plastissóis. Os revestimentos orgânicos sem pigmentos são denominados vernizes. A distinção entre tintas e esmaltes não é muito clara, mas os últimos geralmente contêm aglutinantes de peso molecular mais alto do que as tintas e em uma concentração mais baixa. Os esmaltes apresentam ainda bastante brilho e pouco pigmento é usado ⁽⁷⁾. Vernizes, tintas e esmaltes podem sofrer reações de reticulação no processo de aplicação. Alguns autores consideram as lacas como formulações, cujos aglutinantes são polímeros termoplásticos de peso molecular muito alto, formados por cadeias sem grupos reativos. Outros consideram lacas como resinas capazes de se solubilizarem em solventes orgânicos.

Os revestimentos orgânicos podem ainda ser formulados na forma de nanocompósitos poliméricos, os quais fazem parte de uma classe de materiais híbridos compostos por uma matriz polimérica orgânica na qual partículas inorgânicas em escala nanométrica estão inseridas ⁽⁸⁾.

O desenvolvimento de nanocompósitos polímero/argila se constitui na atualidade numa das maiores evoluções tecnológicas no campo dos materiais, pois estes oferecem um grande potencial de aplicação e diversificação quando comparados aos materiais convencionais ⁽⁹⁾. Esses nanocompósitos constituem uma nova classe de materiais com propriedades elevadas, empregando níveis muito baixos de carga (1-5% em peso) quando comparados com os compósitos convencionais (até 30 % em peso de cargas) ⁽¹⁰⁾.

As cargas com elevada razão de aspecto, como nos nanocompósitos, exercem um efeito de barreira mais acentuado, pois são impermeáveis, e faz com que o penetrante precise cada vez mais desviar dos obstáculos (cargas), tornando a difusão um processo mais lento e difícil, como está esquematizado na **Figura 2** abaixo. Portanto, as cargas dos nanocompósitos dificultam a penetração do agente corrosivo na película, impedindo o seu contato com o substrato metálico ⁽¹⁰⁾.

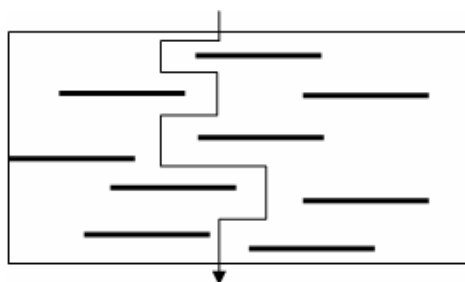


Figura 2. Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através do nanocompósito ⁽¹⁰⁾.

Portanto, o objetivo desta pesquisa está no desenvolvimento de nanomateriais que possam ser utilizados como revestimentos (tintas e vernizes) de alta resistência à corrosão, os quais poderão ser aplicados sobre estruturas metálicas utilizadas na indústria petrolífera. Tais revestimentos estão sendo obtidos na forma de nanocompósitos polímero/argila, usando uma argila montmorilonítica (MMT) (tratada e não tratada com o sal Dodigen) como fase inorgânica e um polímero acrílico, o poli(metacrilato de metila), como fase orgânica. A escolha do PMMA como matriz polimérica se deve as suas propriedades características, tais como: a sua resistência às intempéries, as suas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas superiores, apresentando um alto grau de maleabilidade, transparência e brilho, além de ser um polímero hidrofóbico.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

O polímero utilizado foi o poli(metacrilato de metila) sob a forma de pó, e a argila montmorilonítica foi a bentonita Bragel da cidade de Boa Vista/Paraíba, tanto na sua forma natural como também na forma organofílica tratada. O sal utilizado para a obtenção da argila organofílica foi o cloreto de alquil dimetil benzil amônio ($C_{12}H_{24}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5Cl^-$), denominado Dodigen 1611), cedido pela Clariant. Para a formação dos filmes e dos revestimentos, foi utilizado clorofórmio ($CHCl_3$), como solvente.

2.1. Métodos

Os filmes dos nanocompósitos obtidos, utilizados nos revestimentos metálicos foram preparados com os teores de 1, 2 e 3% em peso de argila através do método de evaporação do solvente, que consiste basicamente na dissolução do polímero, que vai estar acompanhado com o seu respectivo teor de argila, no solvente, formando uma solução homogênea, a qual posteriormente foi colocada num suporte até a evaporação total do solvente.

Após a obtenção das formulações destes nanomateriais para uso em revestimentos, estes foram submetidos a ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) num aparelho Perkin Elmer-DSC-7 para a análise térmica, e a ensaios de espectroscopia de infravermelho (FTIR) utilizando um aparelho de marca AVATAR TM 360 ESP Nicolet, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} nos laboratórios do DEMA.

3. Resultados e Discussão

De acordo com os termogramas de DSC apresentados nas **Figuras 3a e 3b**, percebe-se que ocorreu um acréscimo gradual na Tg do material nanoestruturado após se introduzir as argilas nanométricas tratadas na estrutura do

polímero original. Este acréscimo também ocorre em presença da argila pura, apesar de ser em menor intensidade. Além disso, percebe-se nos termogramas um pico endotérmico a aproximadamente 60°C, que se atribui à evaporação do clorofórmio, solvente utilizado na preparação dos filmes.

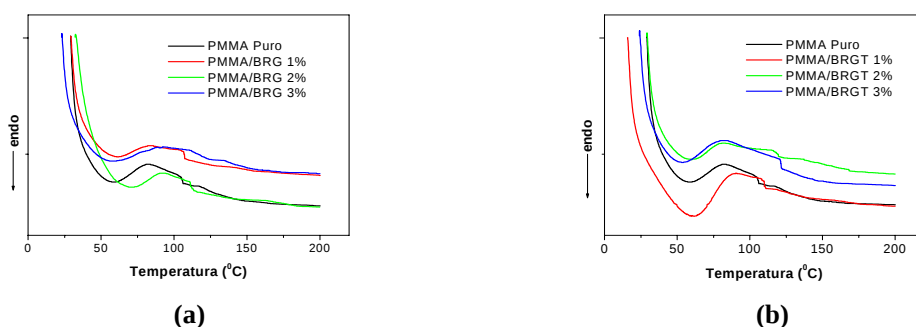


Figura 3. (a) Curvas de DSC do PMMA puro e dos nanocompósitos PMMA/Brasgel natural com 1 a 3% em peso de argila; e, (b) Curvas de DSC do PMMA puro e dos sistemas PMMA/Brasgel tratada com dodigen com 1 a 3% em peso de argila.

As **Figuras 4a e 4b** apresentam espectros na região do infravermelho das amostras dos revestimento à base de PMMA.

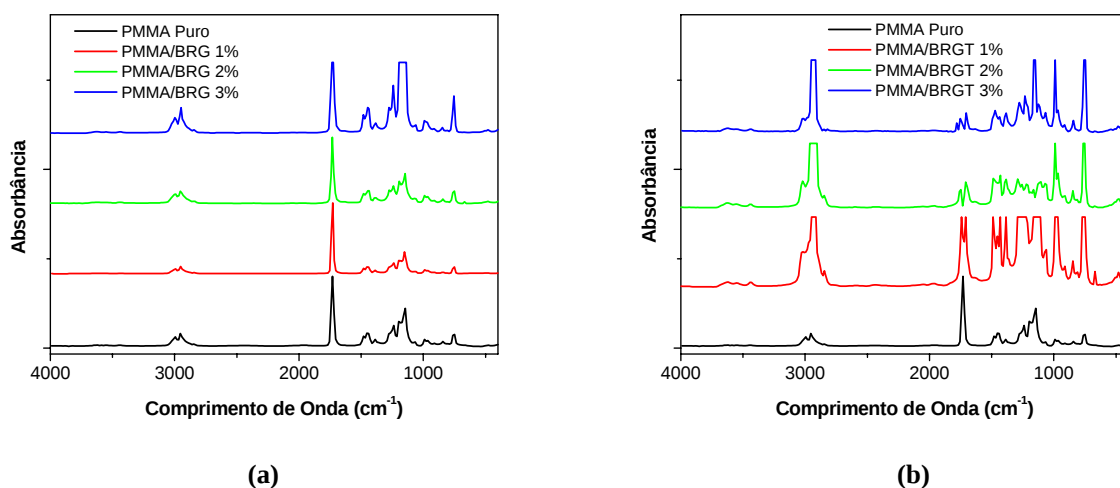


Figura 4. (a) Espectros de Infravermelho dos revestimentos do PMMA puro e dos nanocompósitos PMMA/Brasgel sem tratamento com teores de 1 a 3%; (b) Espectros de Infravermelho dos revestimentos do PMMA puro e dos nanocompósitos PMMA/Brasgel tratada com dodigen com teores de 1 a 3%.

As **Figuras 4a e 4b** apresentam os espectros de infravermelho das bentonitas Brasgel tratada e não tratada com Dodigen. Comparando os espectros das argilas tratadas com os da não tratadas observa-se picos e bandas mais acentuadas nos espectros da **Figura 4b**. De acordo com os espectros, observa-se a presença de bandas na faixa de 3000 cm^{-1} , que indicam a presença de vibrações de estiramento do grupo C-H; bandas na faixa de 1730 cm^{-1} correspondentes as vibrações de estiramento do grupo C=O; bandas compreendidas nas faixas entre 1350 e 1570 cm^{-1} que são correspondentes as vibrações de estiramento do grupo O-H, bandas na faixa entre 920 a 1300 cm^{-1} que indica vibrações simétricas e assimétricas do grupo CH_2 e bandas na faixa de 750 cm^{-1} correspondentes as vibrações simétricas e assimétricas do grupo CH_3 , mostrando uma efetiva dispersão da argila na matriz polimérica. Comparando os espectros apresentados nas **Figuras 4a e 4b** com o apresentado por Nam e Maiti ⁽⁹⁾, podemos observar que se trata de espectros característicos de polimetacrilato de metila (PMMA).

4. Conclusões

Como esperado, houve um aumento na Tg do material quando:

- Foi introduzido cargas nanométricas nas matrizes poliméricas;
- Aumentou-se o teor de argila na matriz polimérica;

- Utilizou-se argila tratada com o sal Dodigen.

Foi observado também que ocorreu uma boa dispersão da argila na matriz polimérica, favorecendo o efeito barreira, quando estes nanomateriais foram utilizados em aplicações como revestimentos, pois estas cargas nos nanocompósitos são impermeáveis, e faz com que o penetrante precise cada vez mais desviar destes obstáculos (cargas), tornando a difusão um processo mais lento e difícil, diminuindo o efeito da corrosão.

5. Agradecimentos

RENAMI, ANP, FINEP, CNPq, INT, UAEMA/UFCG, BUN e METACRIL.

6. Referências

- (1) GENTIL, V., *Corrosão*, Almeida Neves Ltda Publish., Rio de Janeiro, 1970.
- (2) SANGAJ, N.S., MALSHE, V.C., *Progress in Organic Coatings* 50, p. 28–39, 2004.
- (3) ABRACO, Associação Brasileira de Corrosão, www.abraco.org.br, 2005.
- (4) CAMARGO JR., S. S., FERREIRA, M., LACHTERMACHER, M. E QUINTELA, J., Abstracts of International Pipeline Conference IPC2000, Calgary, Canadá, 2000.
- (5) BERGER, D.M., in: P.A. Schweitzer (Ed.), *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*, 2a ed., Marcel Dekker, New York, 1989.
- (6) KARYAKINA, M.I., KUZMAK, A.E., *Prog. Org. Coat.* 18, p. 325, 1990.
- (7) MARTINS, P. R. A., *Estudo e Avaliação de Desempenho de Polímeros Condutores Pigmentados com Óxidos de Ferro*, Dissertação de Mestrado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 1999.
- (8) WANG, K. H., CHOI, M. H., KOO, C. M., CHOI, Y. S., CHUNG, I.J., *Polymer* 42, p. 9819-9826, 2001.
- (9) NAM, H. P., MAITI, P., OKAMOTO, M., KOTAKA, T., HASEGAWA, N., ARIMITSU, U., *Polymer* 42, p. 9633 – 9640, 2001.
- (10) GARCÍA – LÓPEZ, D., PICAZO, O., MERINO, J. C., PASTOR, J. M., *European Polymer Journal* 39, p. 945-950, 2003.