



DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS PARA DUTOS DE PETRÓLEO COM NANOMATERIAIS À BASE DE POLI(METACRILATO DE METILA) E ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA A UTILIZAÇÃO EM REVESTIMENTOS

Lucena, D.V.¹, Souto, C. M. R. A.², Sobrinho, A. B.³

¹ Instituto Federal da Paraíba- Campus Campina Grande, IFPB, e-mail: daniellymateriais@yahoo.com.br

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - carlosmrasl@gmail.com

³ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - ariosvaldo@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

Estudos realizados pela PETROBRAS têm mostrado que os dutos de transporte em atividade no país apresentam sérios problemas de corrosão interna e formação de depósitos, tanto orgânicos como inorgânicos. A extensão e gravidade destes problemas estão relacionados aos tipos de produtos transportados, às condições de operação e à localização, implicando em manutenção periódica, causando sérios prejuízos, tanto do ponto de vista do processo, como pela necessidade da interrupção de atividades. A partir disto, este trabalho visa a obtenção de nanocompósitos híbridos polímero-argila, usando montmorilonita (MMT) como fase inorgânica e PMMA como fase orgânica. A síntese e a caracterização de tais materiais abrem a possibilidade de que novos polímeros potencialmente utilizáveis em aplicações de caráter organofílicos venham a ocupar o lugar de outros materiais que não apresentam tais características. A organofilização foi realizada com o sal quaternário conhecido como DODIGEN, a argila usada foi a Bragel PA. A síntese e caracterização de novos polímeros à base de PMMA nanoestruturados constitui de maneira específica o principal objetivo deste projeto de pesquisa, visando futuras aplicações destas matérias-primas em aplicações tais como revestimentos para a indústria do petróleo, impermeabilização de madeiras hidrofóbicas, revestimentos e adesivos resistentes a umidade ou a corrosão.

Palavras-chave: nanocompósitos, organofilização, revestimentos, dutos.

1. INTRODUÇÃO

O estudo da Ciência e Tecnologia em escala nanométrica compõe atualmente um campo de fronteira multidisciplinar conhecido como nanociência e nanotecnologia. Um nanômetro corresponde a um bilionésimo de metro, e é um ponto mágico na escala de comprimento onde os menores dispositivos construídos pelo homem encontram os átomos e moléculas formadas naturalmente. Nanodimensão é o caminho natural de diversas

tecnologias, com impacto e aplicações em tecnologias da informação, fabricação de componentes metálicos e não-metálicos, medicina e saúde, meio ambiente e energia, para mencionar alguns exemplos.

Devido à presença de agentes deteriorantes no meio ambiente, como a luz em sua porção ultravioleta, a umidade, o oxigênio e o calor, além de fatores de ordem biológica como fungos, algas, bactérias e insetos e fatores independentes da natureza como poluentes atmosféricos, que reagem entre



si em um meio, levando os mais variados materiais a um processo de corrosão.

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo ou não estar associada a esforços mecânicos. Ao se considerar o emprego de materiais na construção indústria de petróleo no tocante aos equipamentos ou instalações é necessário que estes resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas suficientes e características para fabricações adequadas. A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas de cobre, por exemplo, ou não metálicos, como plásticos, cerâmico ou concreto. A ênfase aqui descrita será sobre a corrosão dos materiais metálicos, denominada corrosão metálica. Uma vez que todas as estruturas metálicas estão suscetíveis a este processo deteriorativo e que, o uso das técnicas de revestimentos protetores vem sendo continuamente estudado, vimos à importância do estudo deste tema, principalmente para a indústria de petróleo.

Assim, a busca por métodos de prevenção, atenuação e até mesmo, o desenvolvimento de novos materiais com características anticorrosivas vem sendo amplamente estudado e discutido pela indústria interessadas em conter esse processo de corrosão.

Os mercados nacional e internacional já dispõem de revestimentos diversificados para proteção anticorrosiva de estruturas, mas devido ao elevado custo e necessidade de aplicações contínuas, torna-os muitas vezes inacessíveis.

Portanto, o alvo principal deste trabalho está na produção de revestimentos, seja na forma de tintas, esmaltes ou vernizes anticorrosivos, que até então resultam em um alto custo para as empresas que os necessitam desse tipo de proteção.

Os revestimentos orgânicos exercem uma importante função, dentre as técnicas de proteção, por ser estimado que, desde a década de 60, atuam em cerca de 80% da proteção anticorrosiva empregada pelas indústrias petrolíferas. Segundo dados da “*United States National Paint, Varnish and Lacquer Association*” aproximadamente 47% do total das tintas fabricadas nos Estados Unidos destinam-se a acabamentos industriais anticorrosivos [Gentil, 2007].

No Brasil, podemos encontrar indústrias que atuam exclusivamente no desenvolvimento de tintas anticorrosivas, além do constante incentivo das grandes empresas de exploração, transporte e prospecção de petróleos à pesquisa e ao desenvolvimento de sistemas de proteção mais eficientes. O revestimento orgânico consiste, portanto, em uma interposição de uma camada de natureza orgânica entre a superfície metálica e o meio corrosivo, onde o efeito primário desses revestimentos é agir como uma barreira contra espécies agressivas, tais como O_2 e H^+ .

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 aos 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 (Martins, 1999). 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 solubilizar em solventes orgânicos.

Os revestimentos, ainda, podem ser formulados na forma de materiais nanoestruturados 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 [Wang *et al.*, 2011].

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados polímero/ argila é uma das maiores evoluções na tecnologia dos polímeros, pois eles oferecem um grande potencial de aplicação e diversificação dos materiais poliméricos convencionais [Nam *et al.*, 2001]. Essas nanoestruturas consistem de uma nova classe de materiais, com propriedades elevadas, empregando níveis muito baixos de aditivos argilominerais organofílicos (1-5% em peso), quando comparados com os materiais compósitos convencionais [García-López *et al.*, 2003].

As argilas organofílicas nanométricas, com elevada razão de aspecto, no caso dos materiais nanoestruturados, exercem um efeito de barreira mais acentuado, pois são impermeáveis, e faz com que o penetrante precise cada vez mais desviar dos obstáculos (partículas nanométricas), tornando a difusão um processo mais lento e difícil, como mostra a Figura 1. Portanto, nos materiais nanoestruturados polímero/argila, ocorre maior dificuldade de penetração dos agentes corrosivos na película, impedindo o seu contato com o substrato metálico.

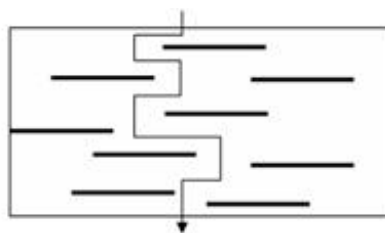


Figura 1: Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através dos materiais nanoestruturados [Lebarom, 1999].

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os materiais usados para o desenvolvimento deste trabalho foram os seguintes:

- Argila bentonita Brasgel PA.
- Sal quaternário de amônio, cloreto de alquil dimetil benzil amônio, conhecido como DODIGEN 1611, da CHEMCO.
- Poliuretano

2.2 Metodologia

Inicialmente foi realizado o tratamento das amostras de argilas montmoriloníticas com o sal quaternário de amônio denominado cloreto de alquil dimetil benzil amônio ($C_{12}H_{24}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5Cl$), mais conhecido como DODIGEN 1611, da CHEMCO.

Neste tratamento da argila com o sal quaternário de amônio Dodigen 1611 foi adotado o seguinte procedimento: foram preparadas dispersões contendo 768 mL de água destilada e 32 g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante (Figura 2) e após a adição de toda argila a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo 20 mL de água destilada e 20,4 g do sal quaternário de amônio. A agitação foi mantida durante 20 minutos e logo em seguida o sistema foi deixado em repouso por 24 h. A lavagem das partículas foi feita com 2.000 mL de água destilada, sendo depois secas em estufa à temperatura de $60^\circ C \pm 5^\circ C$, por um período de 48 h. Em seguida, foram passadas em peneira ABNT nº 200 ($D=0,074$ mm) para serem posteriormente caracterizadas.



Figura 2: Tratamento da argila.

Este tratamento da argila vem facilitar sua atuação na estrutura do material nanoestruturado, levando a uma melhor intercalação da argila no polímero, além de melhorar suas características de adesão.

O polímero utilizado na formação dos revestimentos foi o poli(metacrilato de metila)(PMMA) na sua forma de pó, e a argila foi a bentonita Brasgel, da cidade de Boa Vista/PB, tanto sem tratamento como na sua forma organofílica. Os materiais nanoestruturados polímero/argila, utilizados na formação dos revestimentos foram preparados com os teores de 1, 2 e 3% em peso da argila, através do método de solubilização/evaporação do solvente, que no caso foram tanto o clorofórmio (CHCl_3) como a acetona P.A. ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$).

Após obter-se as formulações destes filmes, estes foram submetidos a ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) num aparelho Perkim Elmer-DSC-7, para análise térmica e para ensaios de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) utilizando um equipamento AVATAR TM 360 ESP Nicolet, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} no laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG a ensaios de difração de raios - X (DRX).

As aplicações das películas dos materiais nanoestruturados polímero/argila sobre os corpos de prova metálicos usinados, a partir de chapas de aço 1006, foram realizadas por meio de uma pistola de spray acoplada a um

compressor de ar comprimido. Antes da aplicação dos revestimentos, foi realizada uma limpeza nas superfícies dos corpos de prova para remoção da “carepa” de laminação, ferrugem ou vestígios de graxas ou óleos, segundo especificações N 5a [PETROBRAS, 1979]. Esta limpeza é feita por meio de solventes, que em nosso caso foi a acetona P.A. ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$). Após a obtenção das placas já revestidas, estas foram submetidas a uma série de ensaios, como os de medição de espessura do revestimento, adesividade e exposição ao meio salino, dentre outros.

As medidas de espessura das películas secas, dos revestimentos acrílicos nanoestruturados, foram realizadas utilizando um paquímetro, tomando-se como referência, uma amostra do substrato sem a aplicação do revestimento, sendo o resultado final, a média de cinco medições em diferentes pontos da amostra.

Os ensaios de aderência dos revestimentos foram realizados segundo a norma ASTM D 3359 [1993], em todas as amostras estudadas.

Os ensaios de exposição ao meio salino foram realizados através da imersão das placas já revestidas em uma solução aquosa de água do mar, obedecendo a condições padrões, onde permaneceu por 360 horas. Este ensaio foi adaptado a partir da norma ASTM D 870 [1992] e do trabalho desenvolvido por Reknens e Kalnins [2000]. A norma citada especifica os princípios básicos e procedimentos operacionais empregados na avaliação da resistência de revestimentos orgânicos imersos, total ou parcialmente, em meio aquoso. Para tanto, as amostras foram acondicionadas em um recipiente contendo água do mar, para observações e análises posteriores, durante todo o ensaio, com as superfícies riscadas isentas da ação direta de raios solares. Esta solução foi constantemente oxigenada, assim como foi trocada ao primeiro sinal de mudança na coloração ou turvamento.



Todas as amostras foram fotografadas antes e após o ensaio, assim como, foram realizadas inspeções diárias para detecção do aparecimento dos diversos tipos de corrosão, conforme especificações descritas na norma ABNT e Petrobrás.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com as curvas de DSC apresentadas nas Figuras 3 e 4, observou-se um acréscimo na TG do material ao se introduzir as argilas organofílicas nanométricas na matriz polimérica, ou seja, ao se adicionar a argila não tratada ao polímero, e mais ainda, com a adição da argila tratada com o sal Dodigen. Além disso, observou-se nas endotermas, pico a aproximadamente 60°C correspondente à evaporação do clorofórmio, solvente utilizado na preparação dos filmes.

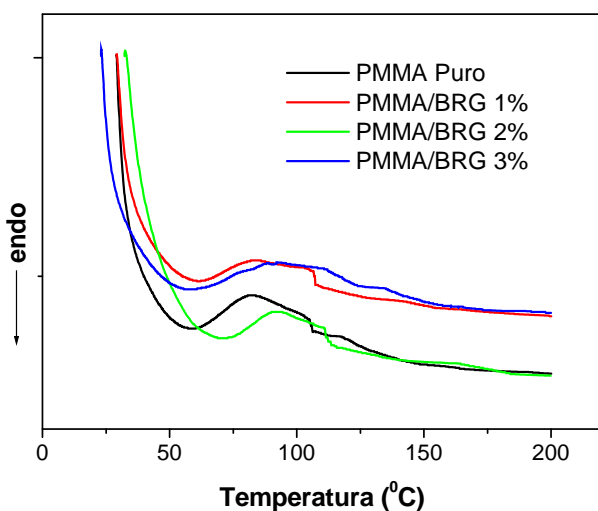
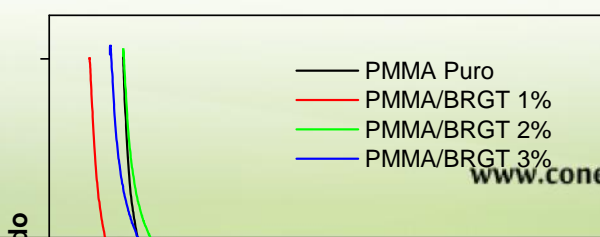


Figura 3: Curvas de DSC do PMMA puro e dos nanomateriais PMMA/argila Brasgel natural com 1 a 3% em peso de argila.

Figura 4: Curvas de DSC do PMMA puro e dos nanomateriais PMMA/argila Brasgel tratados com dodigen com 1 a 3% em peso de argila.

A Figura 5 abaixo mostra os espectros de infravermelho das bentonitas Brasgel com e sem tratamento com Dodigen. Comparando os espectros da argila tratada com o da não tratada, observa-se a presença de novas bandas na faixa de 3625 cm^{-1} , que indica a presença de vibrações de estiramento do grupo NH; bandas na faixa de 2923 cm^{-1} correspondentes as vibrações de estiramento assimétricos do grupo CH_3 ; um par de bandas compreendidas nas faixas entre 2750 e 2900 cm^{-1} que são correspondentes as vibrações de estiramentos simétricos e assimétricos do grupo CH_2 e uma banda na faixa 1470 cm^{-1} que indica vibrações do grupo CH_2 , nos espectros das argilas tratadas com o sal, mostrando que provavelmente houve uma efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila. Porém, isso pode ser melhor evidenciado através da realização de análise química ou DRX destas amostras, as quais já foram confirmadas, em outras pesquisas realizadas no DEMa.



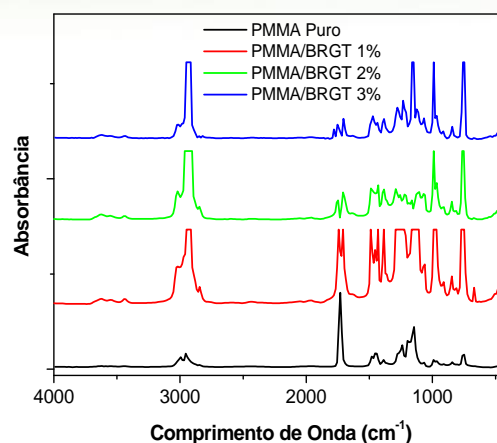


Figura 7: Espectros de Infravermelho dos revestimentos de PMMA puro e dos nanomateriais PMMA/Brasgel, com teores de 1 a 3% em peso, da argila tratada com o sal.

Figura 5: Espectros de Infravermelho das bentonitas Brasgel sem tratamento e tratada com Dodigen.

As Figuras 6 e 7, a seguir, apresentam espectros na região do infravermelho das amostras dos revestimentos à base de PMMA.

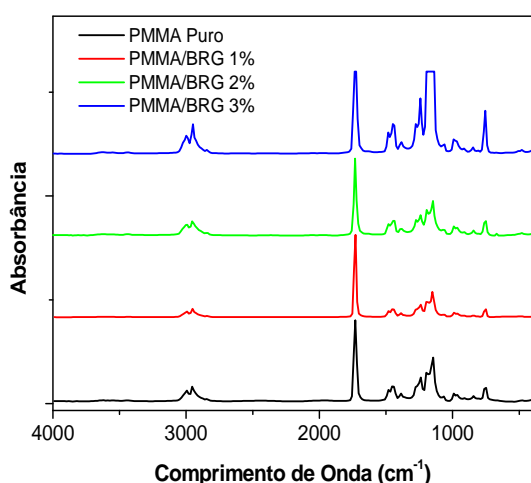


Figura 6: Espectros de Infravermelho dos revestimentos de PMMA puro e dos materiais PMMA/Brasgel, sem tratamento, com teores de 1 a 3% em peso, da argila.

As Figuras 6 e 7 apresentam os espectros de infravermelho dos revestimentos PMMA/ Brasgel tratados e não tratados com Dodigen. Comparando os espectros, percebemos picos e bandas mais acentuados nos espectros dos revestimentos produzidos com a argila Brasgel tratada (Figura 7). Além disso, observou-se em ambos os espectros, 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 indicam vibrações simétricas e assimétricas do grupo CH_2 e bandas na faixa de 750 cm^{-1} correspondente a vibrações simétricas e assimétricas do grupo CH_3 , mostrando assim uma efetiva dispersão da argila na matriz polimérica. Comparando os espectros apresentados nas Figuras 6 e 7 com o apresentado por Messerschmidt e Harthocock [1988], pode-se observar que se trata de espectros característicos do poli(metacrilato de metila) (PMMA).



A Tabela 1 apresenta os valores de espessura da película seca obtidos para as amostras de revestimentos PMMA/Brasgel, tratados com Dodigen, os quais foram determinados experimentalmente com um paquímetro.

Tabela 1: Espessura dos revestimentos acrílicos estudados.

Amostras	Teor de Argila (%)	Espessura (μm)
PB1-I	1	181
PB1-II	1	178
PB2-I	2	192
PB2-II	2	175
PB3-I	3	234
PB3-II	3	255

Onde:

PB1 – revestimento PMMA/Brasgel tratado com dodigen no teor de 1% em peso de argila;

PB2 – revestimento PMMA/Brasgel tratado com dodigen no teor de 2% em peso de argila;

PB3 – revestimento PMMA/Brasgel tratado com dodigen no teor de 3% em peso de argila;

I, II – indicam amostras diferentes do mesmo revestimento.

As amostras dos revestimentos acrílicos PB1, apresentaram medidas da espessura da película seca de 178 μm e 181 μm . Já as espessuras dos revestimentos acrílicos PB2, foram de 175 μm e 192 μm . E, por fim, as medidas de espessura da película seca dos revestimentos PB3 foram de 234 μm e 255 μm . Portanto, os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que, o aumento no teor de argila proporcionou maiores valores de espessura, com exceção da amostra PB2-II.

Segundo dados da literatura, a espessura de um revestimento, influencia diretamente, em sua resistência a corrosão, uma vez que, um dos mecanismos de proteção anticorrosiva

apresentados pelos revestimentos orgânicos fundamenta-se, em sua ação, como barreira mecânica ou iônica (ABRACO, 2005). Sendo assim, podemos esperar que os revestimentos que apresentam maiores valores de espessura de película seca, possuam melhores características anticorrosivas.

Na Tabela 2 abaixo, estão apresentados os resultados dos testes de aderência dos revestimentos PMMA/Brasgel tratados com dodigen, obtidos segundo a norma ASTM D 3359 (1993).

Tabela 2: Medidas de aderência dos revestimentos PMMA/Brasgel tratado com dodigen.

Revestimentos	Medidas		
PB1	X_1Y_2	X_2Y_2	X_1Y_1
PB2	X_2Y_1	X_0Y_0	X_1Y_0
PB3	X_1Y_0	X_0Y_0	X_0Y_0

Onde:

X – representa o grau de destacamento, apresentado nas amostras de revestimentos, na região ao longo da direção do corte;

Y – representa o grau de destacamento, apresentado nas amostras de revestimentos, apenas na região de intersecção do corte, ou seja, perpendicular ao corte.

Os índices correspondem ao grau com que estes destacamentos se apresentam.

Segundo a norma NBR 11003 (1990), a aderência dos revestimentos acrílicos, aditivados com teores de 1, 2 e 3 % de argila organofílica, variaram entre X_0Y_0 e X_2Y_2 , isto é, sob a ação de uma força de tração adesiva. Os revestimentos apresentaram graus de destacamento de 2 mm ao longo da direção do corte (X_2) e 4 mm na intersecção ao corte (Y_2) a nenhum destacamento (X_0, Y_0). Portanto, tanto o aumento no teor de argila organofílica, de 1 a 3 % em peso, como também uma maior espessura do revestimento, resultou na obtenção de



melhores resultados de resistência ao destacamento, ou seja, melhor aderência.

Segundo Ferreira et al. (2002), qualquer que seja a finalidade do revestimento, este deve formar com o substrato um conjunto sólido que se mantenha íntegro por toda vida útil do sistema. Desta forma, a integridade física é fator fundamental e precede qualquer outra forma de caracterização.

4. CONCLUSÃO

Tendo como objetivo de desenvolver revestimentos com propriedades anticorrosivas, pode-se concluir que:

- as amostras do polímero-base do revestimento estudado foram caracterizadas como sendo de poli(metacrilato de metila) (PMMA);

- como estamos trabalhando com nanomateriais, suas composições vão atuar como barreira, dificultando a penetração dos agentes corrosivos em direção aos substratos metálicos;

- Como esperado, houve também um aumento na TG do material ao Introduzir argilas nanométricas no polímero virgem;

- aumentar o teor de argila no polímero virgem ao utilizar a argila organofílica (tratada) com o sal Dodigen.

- aumento no teor de argila nos revestimentos acrílicos estudados resultou em maiores valores de espessura de película seca;

- as amostras estudadas apresentaram corrosão vermelha ao longo do corte, característica muito provavelmente, da formação de lepidocrocita e geotita;

- com exceção das amostras de revestimento PB3, todas as amostras apresentaram uma absorção de uma camada de água na interface revestimento/substrato e,

- com o aumento no teor de argila nos revestimentos, aumentaram-se também o período de indução na degradação dos revestimentos, devido provavelmente, as melhores características adesivas apresentadas por estes revestimentos.

5. REFERÊNCIAS

ABRACO, Associação Brasileira de Corrosão, Disponível em www.abraco.org.br, 05 de fevereiro de 2015.

Berger, D.M., P.A. Schweitzer (Ed.), **Corrosion and Corrosion Protection Handbook**, 2ª ed., Marcel Dekker, New York (1989).

Callister Jr., W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, Editora LTC, 5ª ed., Rio de Janeiro (2002).

Camargo Jr., S. S., Ferreira, M., Lachtermacher, M. e Quintela, J., **Abstracts of International Pipeline Conference IPC2000**, Calgary, Canadá (2000).

Ferreira, M., Camargo Jr., S. S., Silva, R. L.G., **Anais do 2º Seminário Brasileiro de Dutos**, Rio de Janeiro (1999).

Floyd, F.L., Groseclose, R.G., Frey, C.M., **JOCCA 66** (11) (1983) 329.

Funke, W., Leidheiser Jr., H. (Ed.), **Papers Presented at a Meeting on Corrosion Control by Coatings Held at Leigh University**, Bethlehem, PA, Science Press, Princeton (1979).

García – López, D., Picazo, O., Merino, J. C., Pastor, J. M., **European Polymer Journal** 39 (2003) 945-950.

Gentil, V., **Corrosão**, Editora Almeida Neves Ltda, 1ª edição, Rio de Janeiro (2007).

Gentil, V., **Corrosão**, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 3ª edição, Rio de Janeiro (1996).

Karyakina, M.I., Kuzmak, A.E., Prog. Org. Coat. 18 (1990) 325.

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).

Mattos, O. R., Araújo, W. S., Margarit, I.
C. P., Ferreira, M. e Lima Neto, P.,
**Undoped Polyaniline Anticorrosive
Properties**, *Electrochimica Acta* 46 (2001)
1307.

Messerschmidt, R. G., Harthcock, M. A.,
**Infrared Microspectroscopy: theory and
applications**, MARCEL DEKKER, INC –
Practical spectroscopy: v.6, New York
(1988) 45-50.

Nam, H. P., Maiti, P., Okamoto, M.,
Kotaka, T., Hasegawa, N., Arimitsu, U.,
Polymer 42 (2001) 9633 – 9640.

Reckners, U. Kalnins, M., **Evaluation of
the Properties of Organic Coatings by
Using Tape and Blistering Tests**,
Progress in Organic Coatings, 38 (2000)
35-42.

Sangaj, N.S., Malshe, V.C., **Progress in
Organic Coatings** 50 (2004) 28–39.

Wang, K. H., Choi, M. H., Koo, C. M.,
Choi, Y. S., Chung, I. J., **Polymer** 42
(2011) 9819-9826.

Wicks Jr., Z.W., Jones, F.N., Puppas,
S.P., **Organic Coatings: Science and
Technology**, vol. II, Wiley, New York
(1994).