Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Desenvolvimento de Nanocompósitos à Base de Argilas Organofilizadas e Polimetacrilato de Metila para a Utilização em Revestimentos Anti-corrosivos.

[1]Ariosvaldo A. B. Sobrinho , [2]Edjânio B. Araújo , [3]Danielly Vieira de Lucena , [4]Daniel Baracuy da Cunha Campos

Abstract

Nowadays, the major problem of oil industries is related to the internal corrosion and the deposit formation in pipelines used in transportation around the world. In order to extend the useful life of this equipment, the development of new research related to anticorrosion coating is necessary. Thus, polymer-clay nanocomposites were obtained using montmorillonite (MMT) as the Poly (methyl methacrylate) (PMMA) as organic phase. This product can be used as adhesives and as coatings (paints and varnishes) with high corrosion resistance properties and can be applied on the metal structures of oil industries. The organophilization was performed with a quaternary salt known as DODIGEN. The used clay was reagent grade Brasgel. The developed coating presented effective barrier properties, hindering the penetration of corrosive agents toward metallic substrates.

Keywords: coating, composites, corrosion.

Resumo

Um dos grandes problemas enfrentados pela indústria de petróleo atualmente se deve a sérios problemas de corrosão interna e de formação de depósitos nos dutos de transporte em atividade em todo o mundo. Com o objetivo de prolongar a vida útil destes equipamentos, sentiu-se a necessidade de desenvolver novas pesquisas na área de revestimentos e tintas anticorrosivas. Para isto, foram obtidos nanocompósitos polímero-argila, usando montmorilonita (MMT) como fase inorgânica e polímero vinílico (PMMA) como fase orgânica para uso como revestimentos e adesivos (tintas e vernizes) com alta resistência à corrosão, para serem aplicados sobre estruturas metálicas utilizadas na indústria petrolífera. A organofilização foi realizada com o sal quaternário conhecido como DODIGEN, a argila usada foi a Brasgel P.A. O revestimento assim obtido atuou como barreira efetiva, dificultando a penetração dos agentes corrosivos em direção aos substratos metálicos.

Palavras-chave: revestimento, nanocompósitos, corrosão.

[1] Engenheiro de Materiais, Prof. Doutor, Unidade Acadêmica de Engª de Materias, UFCG, Campina Gande , PB.
[2] Engenheiro de Materiais, Prof. Doutor, Unidade Acadêmica de Engª de Materias, UFPB, João Pessoa , PB.
[3] Aluna do Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engª de Materias, UFCG, Campina Gande , PB.
[4] Aluno do Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engª de Materias, UFCG, Campina Gande , PB.

Introdução

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 é normalmente definida como a deterioração de um metal ou das suas propriedades provocada por uma reação com o seu ambiente. Na maior parte dos metais, a corrosão ocorre naturalmente na forma de óxidos os quais são na maioria quimicamente estáveis. Quando exposto perante agentes oxidantes, o metal puro será convertido num estado de óxido natural. No caso do ferro, o óxido é denominado por óxido ferroso, vulgarmente designado por ferrugem. A corrosão metálica geralmente envolve perda de material numa determinada localização da superfície exposta.

A corrosão ocorre de várias formas desde um ataque generalizado sobre uma determinada superfície a um ataque profundo e concertado. Em muitos dos casos é impossível ou economicamente impraticável parar o processo generalizado de corrosão; porém é normalmente possível controlar o processo em níveis aceitáveis.

Os revestimentos constituem-se em películas interpostas entre o metal e o meio corrosivo, ampliando a resistência à corrosão do material metálico.

Esta película pode dar ao material um comportamento mais nobre, como é o caso das películas metálicas mais catódicas que o metal de base, ou protegê-lo por ação galvânica, ou ainda, se constituem numa barreira entre o metal e o meio.

Os revestimentos podem ser: metálicos, não-metálicos inorgânicos ou orgânicos e a sua utilização pode ser no aumento da resistência à corrosão atmosférica, na imersão e na corrosão pelo solo.

Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão

Revisão bibliográfica

A corrosão nada mais é que uma degradação dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos (Gentil, 1970). 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, 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 dos metais está sendo eliminada da etapa de consumo devido às grandes proporções alcançadas pela corrosão. Pesquisas mostram que cerca de (7-8)% do PIB (produto interno bruto) das nações industrializadas está sendo desperdiçado, devido à corrosão (Sangaj, 2004). 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 (Sangaj, 2004).

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 alcançar seu estado de mais baixa energia (ABRACO, 2003).

Na Figura 1 abaixo, podemos observar o ciclo energético supracitado.

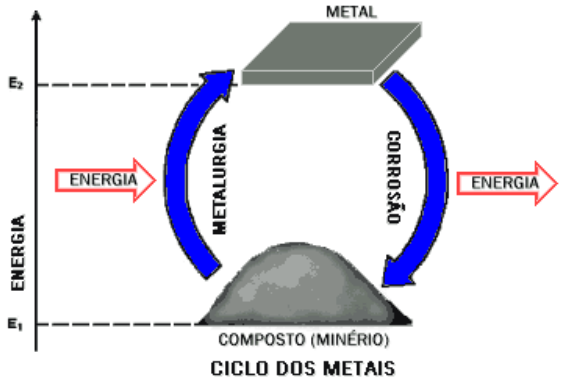

Figura 1 - Ciclo de energia dos metais ao passarem pelo processo de corrosão.

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 bastassem, estas estruturas, em grande parte, desempenham suas funções em ambientes de alta salinidade (água do mar), levando assim, a uma aceleração do processo corrosivo (Ferreira, 1999 e Camargo, 2000). 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 Figura 2 ilustra uma corrosão localizada e generalizada em um duto de petróleo enterrado.

Figura 2- Corrosão localizada e generalizada em duto de petróleo enterrado.

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 % (Berger, 1989). Na presença de agentes poluentes atmosféricos como HCl, SO_2, NH_3, e partículas como pó, sujeira e fuligem, a corrosão é bastante agravada.

Os meios corrosivos em corrosão eletroquímica são responsáveis pelo aparecimento do eletrólito. O eletrólito é uma solução eletricamente condutora constituída de água contendo sais, ácidos ou bases.

Principais meios corrosivos e respectivos eletrólitos:

Atmosfera: o ar contém umidade, sais em suspensão, gases industriais, poeira, etc. O eletrólito constitui-se da água que condensa na superfície metálica, na presença de sais ou gases presentes no ambiente. Outros constituintes como poeira e poluentes diversos podem acelerar o processo corrosivo;

Solos: os solos contêm umidade, sais minerais e bactérias. Alguns solos apresentam também, características ácidas ou básicas. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos;

Águas naturais (rios, lagos e do subsolo): estas águas podem conter sais minerais, eventualmente ácidos ou bases, resíduos industriais, bactérias, poluentes diversos e gases dissolvidos. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos. Os outros constituintes podem acelerar o processo corrosivo;

Água do mar: estas águas contêm uma quantidade apreciável de sais. Portanto, a água do mar em virtude da presença acentuada de sais, é um eletrólito por excelência;

As formas segundo as quais a corrosão pode manifestar-se são definidas principalmente pela aparência da superfície corroída (Figura 3), sendo as principais: corrosão uniforme, por placas, alveolar, por pites, intergranular e transgranular.

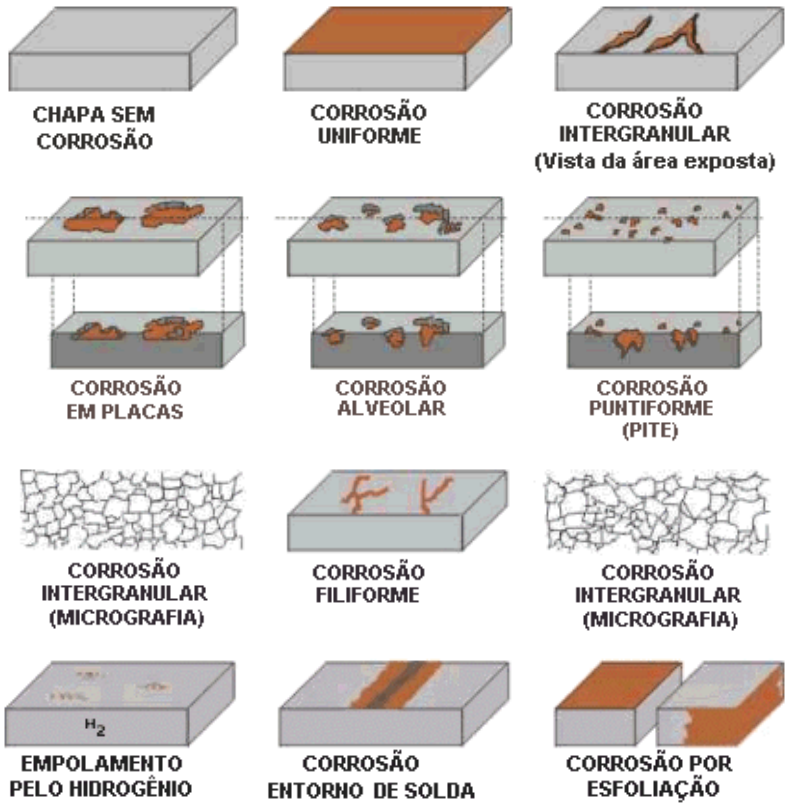

Figura 3 - Formas de corrosão – desenho esquemático.

Os revestimentos protetores são películas aplicadas sobre a superfície metálica e que dificultam o contato da superfície com o meio corrosivo, objetivando minimizar a

degradação da mesma pela ação do meio. Mas para isso é necessário que seja escolhido o revestimento adequado para cada material, senão poderá ocorrer a corrosão sob revestimento.

O principal mecanismo de proteção dos revestimentos é por barreira, mas dependendo da sua natureza, poderá também proteger por inibição anódica ou por proteção catódica.

O tempo de proteção dado por um revestimento depende do tipo de revestimento (natureza química), das forças de coesão e adesão, da sua espessura e da permeabilidade à passagem do eletrólito através da película. Influenciará também, neste tempo, o mecanismo de proteção. Assim, se a proteção é somente por barreira, tão logo o eletrólito chegue à superfície metálica, iniciará o processo corrosivo, enquanto que, se houver um mecanismo adicional de proteção (inibição anódica ou proteção catódica), haverá um prolongamento da vida do revestimento.

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, 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 $^{o}C \pm 5\ ^{o}C$, por um período de 48 h. Em seguida, foram passadas em peneira ABNT n^{o} 200 (D=0,074 mm) para serem posteriormente caracterizadas. 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.

Figura 4 - Tratamento da argila.

O polímero utilizado na formação dos revestimentos foi o poliuretano (PU) na sua forma de pó, e a argila foi a bentonita Brasgel PA, da cidade de Boa Vista/PB, na sua forma organofílica.

Resultados e Discussões

Por meio da análise das curvas de DSC (*Differencial Scanning Calorimetry)* apresentadas nas Figuras 4 e 5, 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.

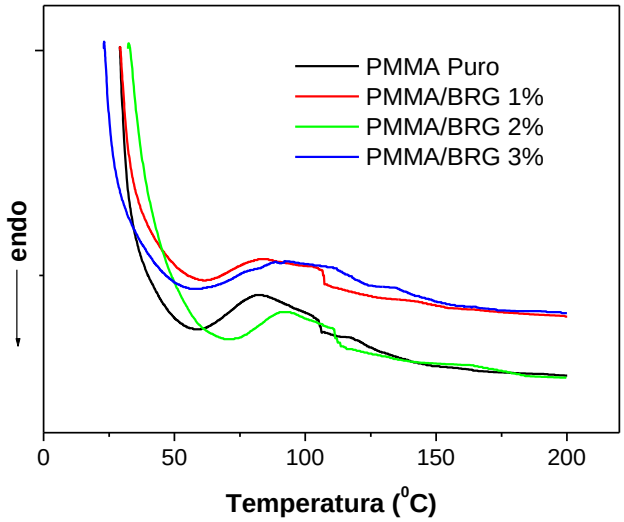

Figura 4 - Curvas de DSC do PMMA puro e dos nanomateriais PMMA/argila Brasgel natural com (1 a 3) % em massa de argila.

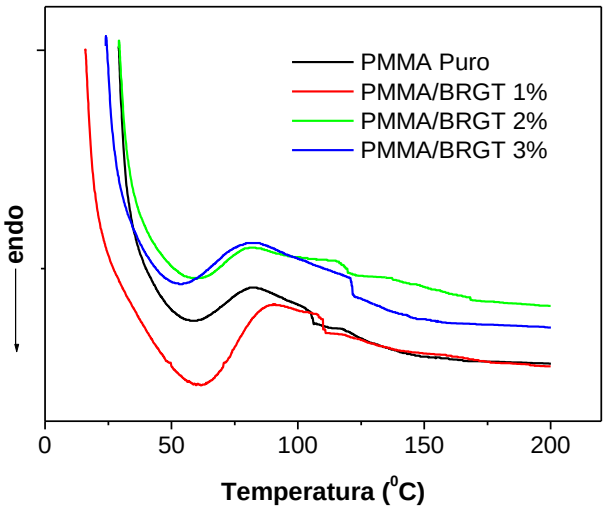

Figura 5 - Curvas de DSC do PMMA puro e dos nanomateriais PMMA/argila Brasgel tratados com dodigen com (1 a 3)% em massa de argila.

A Figura 6 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 cm^{-1} 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 por meio da realização de análise química ou DRX (Difração de raios X) destas amostras, as quais já foram confirmadas, em outras pesquisas realizadas no UAEMa .

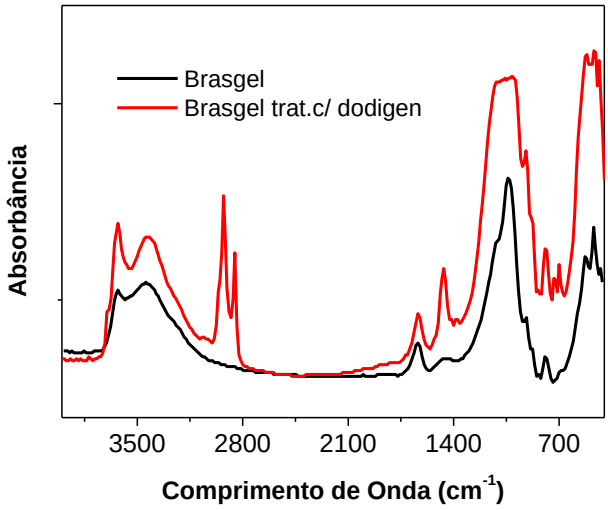

Figura 6 - Espectros de Infravermelho das bentonitas Brasgel sem tratamento e tratada com Dodigen.

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 (tratada) (%)	Espessura (µm)
R1-I	1	179
R1-II	1	175
R2-I	2	189
R2-II	2	173
R3-I	3	232
R3-II	3	256

Onde:

R1 – revestimento PMMA/Brasgel tratado com dodigen no teor de 1 % em massa de argila;
R2 – revestimento PMMA/Brasgel tratado com dodigen no teor de 2 % em massa de argila;
R3 – revestimento PMMA/Brasgel tratado com dodigen no teor de 3 % em massa de argila;
I, II – indicam amostras diferentes do mesmo revestimento.

As amostras dos revestimentos acrílicos R1, apresentaram medidas da espessura da película seca de 175 µm e 179 µm. Já as espessuras dos revestimentos acrílicos R2 foram de 173 µm e 189 µm. E, por fim, as medidas de espessura da película seca dos revestimentos PB3 foram de 232 µm e 256 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 R2-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.

Conclusões

Com o 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);
- com o uso de nanomateriais, suas composições vão atuar como barreira, o que dificulta a penetração dos agentes corrosivos em direção aos substratos metálicos;
- o aumento no teor de argila nos revestimentos acrílicos estudados resultou em maiores valores de espessura de película seca;
- com o aumento no teor de argila nos revestimentos, aumentaram-se também o período de indução na degradação dos revestimentos.

Referências bibliográficas

ABRACO, **Associação Brasileira de Corrosão**, www.abraco.org.br (2003-2005).

BERGER, D.M., IN: P.A. SCHWEITZER (ED.), **Corrosion and Corrosion Protection Handbook**, 2ª ed., Marcel Dekker, New York (1989).

CAMARGO JR., S. S., FERREIRA, M., LACHTERMACHER, M. E QUINTELA, J., **Abstracts of International Pipeline Conference IPC2000**, Calgary, Canadá (2000).

FERRREIRA, M., CAMARGO JR., S. S., SILVA, R. L.G., **Anais do 2º Seminário Brasileiro de Dutos**, Rio de Janeiro (1999).

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