

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Análise da resistência à corrosão de revestimentos para dutos de petróleo com nanocompósitos de polimetacrilato de metila (PMMA) e argilas organofílicas

AUTORES:

Danielly Vieira de Lucena¹, Carlos Magno Rocha Almeida Souto², Clarice Oliveira da Rocha¹

INSTITUIÇÃO:

1- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba- *Campus* Campina Grande, 2- Universidade Federal de Campina Grande

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 7º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 27 a 30 de outubro de 2013, em Aracaju-SE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 7ºPDPETRO.

RESISTANCE ANALYSIS TO CORROSION OF COATINGS FOR OIL PIPELINE MADE OUT OF NANOCOMPOSITES POLYMETHYL METHACRYLATE (PMMA) AND ORGANOCCLAYS

Abstract

Studies by PETROBRAS have shown that transportation pipelines working in the country have serious internal problems of corrosion and deposit formation, both organic and inorganic. The presence of spoilage agents in the environment, such as light, in its ultraviolet portion, moisture, oxygen and heat, in addition to biological order factors such as fungi, algae, bacteria, insects and independent factors of nature as air pollutants, reacting together in a environment, causing the most varied materials to an corrosion process. The extent and severity of these problems are related to the type of transported goods, the operating conditions and location, resulting in periodic maintenance, causing serious damages both the process point of view, as the need of business interruption. Thus, this work aims at obtaining hybrid nanocomposites polymer-clay, using montmorillonite (MMT) like inorganic phase and PMMA like organic phase. To obtain a suitable interface between the clay (inorganic originally), and the polymer was performed organophilization process. The organophilization was carried out with the quaternary salt known as Dodigen, and the clay used was Brasgel PA. The coatings were prepared with the levels 1, 2 and 3 wt% of clay in the polymeric matrix PMMA, by the method of solubilization/ solvent evaporation. The synthesis and characterization of nanostructured PMMA-based new polymers it is, in a specific way, the main objective of this work. The results indicated that the formulations developed act as an effective alternative for future applications as coatings for the oil industry, hydrophobic waterproofing wood, coatings and adhesives resistant to moisture or corrosion. The formulation with 3% clay was presented as the greatest induction period degradation of coatings, due probably the best adhesive characteristics presented by these coatings.

Keywords: nanocomposites, organophilization coating.

Introdução

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 de 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 susceptíveis 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 (SANGAJ, 2004).

Assim, a busca por métodos de prevenção e até mesmo, o desenvolvimento de novos materiais com características anticorrosivas vem sendo amplamente estudado e discutido pela indústria petrolífera. Dentre as diversas metodologias aplicadas, podemos destacar o uso de revestimentos orgânicos comercializados mundialmente e tintas a base de polímeros condutores (MATOS, 2001).

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.

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.

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.*, 2001).

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.

Portanto, o alvo principal deste projeto, intitulado “Obtenção de nanomateriais com propriedades anticorrosivas a base de polímeros vinílicos e argilas organofílicas montmoriloníticas”, está na obtenção de revestimentos, seja na forma de tintas, esmaltes ou vernizes anticorrosivos, que até então são importados e/ou fornecidos por empresas estrangeiras, que resulta num alto custo para a Petrobras e para o mercado brasileiro.

Metodologia

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, CHEMCO.

-Poliuretano

Métodos

Inicialmente foi realizado o tratamento das amostras de argilas montmoriloníticas com o sal quaternário de amônio denominado cloreto de alquil dimetil benzil amônio, mais conhecido como DODIGEN 1611, CHEMCO.

Foram preparadas dispersões contendo 768 mL de água destilada e 32 g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante 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 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 h. Em seguida, foram passadas em peneira ABNT n° 200 ($D=0,074\text{ mm}$) 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.

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.

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 (2009), 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 Rekniers 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 Petrobras.

Resultados e Discussão

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)
PB1-I	1	183
PB1-II	1	177
PB2-I	2	195
PB2-II	2	179
PB3-I	3	236
PB3-II	3	258

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 183 μm e 177 μm . Já as espessuras dos revestimentos acrílicos PB2, foram de 195 μm e 179 μm . E, por fim, as medidas de espessura da película seca dos revestimentos PB3 foram de 236 μm e 258 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 (2009).

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.

Na Figura 1, estão apresentados os aspectos visuais das amostras revestidas com o nanomaterial PB1 (PMMA/Brasgel tratado com dodigen, no teor de 1% em peso), antes de ser submetido ao ensaio de imersão em solução aquosa salina (água do mar) e após 360 horas de exposição.

Na análise visual das amostras do revestimento acrílico PB1-I (Figura 1a) observa-se o aspecto visual da amostra antes de ser submetido à exposição e solução corrosiva. Na Figura 1b, apresentou tanto pontos de enferrujamento distribuídos, como concentrados na região superior da superfície da placa, os quais são consequência da presença de microporos e áreas não revestidas adequadamente. Ambas as amostras também apresentaram uma penetração de água do mar através do recobrimento com a fita adesiva na placa.

Segundo Reckners e Kalnins (2000), o modelo teórico para sistemas de revestimentos orgânicos ilustra que a presença de heterogeneidades, tais como, bolhas microporos, contaminantes e/ou áreas não recobertas, influenciam diretamente na penetração e transporte de elementos do ambiente através de toda interface revestimento/substrato. Reckners e Kalnins também explicam que o aparecimento de camadas de água ao longo da interface revestimento/substrato seria responsável também pelo desenvolvimento de “caminhos” preferenciais para passagem de cátions e, consequentemente, aumento do processo corrosivo. Este transporte pode ser dividido em dois estágios: (a) período inicial de indução, no qual, não é observado formação de bolhas; e, (b) período de propagação, no qual, ocorre acúmulo de íons no interior das bolhas.

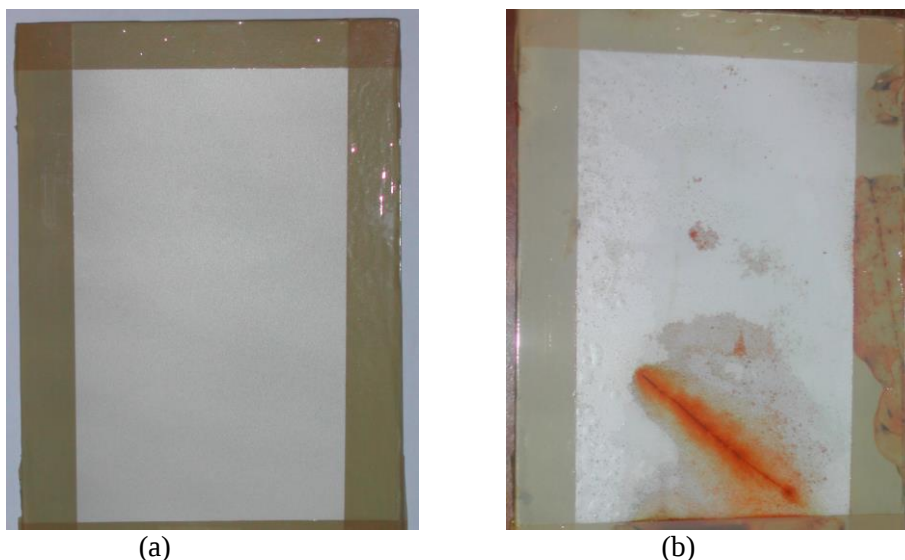


Figura 1: Aspecto visual das amostras revestidas com o nanomaterial PB1: (a) PB1-I antes do ensaio e (b) PB1-I após exposição de 360 h na água do mar.

Na Figura 2 estão apresentados os aspectos visuais das amostras revestidas com nanomateriais PB2 (PMMA/Brasgel tratado com dodigen no teor de 2% em peso), antes de ser submetido ao ensaio de imersão em solução aquosa salina (água do mar) e após 360 horas de exposição.

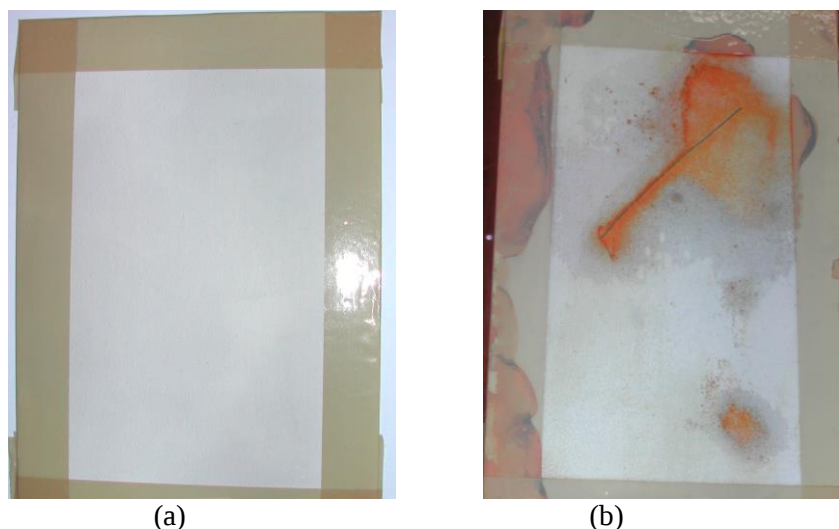


Figura 2: Aspecto visual das amostras revestidas com o nanomaterial PB2: (a) PB2-I antes do ensaio e (b) PB2-I após exposição de 360 h na água do mar.

A análise visual das amostras do revestimento acrílico PB2-I (Figura 2b) permitiu observar a presença de formação de bolhas de forma mais concentrada na região superior da superfície da placa, em consequência do corte realizado na mesma, e também, em locais onde tinham a presença de microporos. Já a amostra PB2-II, Figura 2d, apresentou um excesso de penetração da água do mar através do recobrimento da placa com a fita adesiva. Além disso, a película de revestimento da amostra PB2-II apresentou uma espessura mais delgada, o que favoreceu a penetração dos agentes corrosivos.

Na Figura 3 estão apresentadas os aspectos visuais das amostras revestidas com o nanomaterial PB3 (PMMA/Brasgel tratado com dodigen com teor de 3% em peso), antes de ser submetido a ensaio de imersão em solução aquosa salina (água do mar) e após 360 horas de exposição.

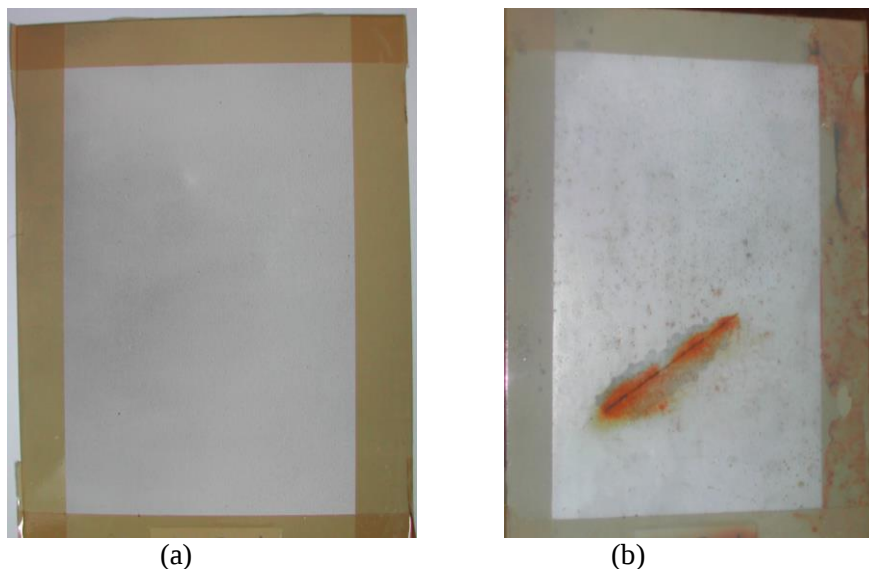


Figura 3: Aspecto visual das amostras revestidas com nanomaterial PB3: (a) PB3-I antes do ensaio; e (b) PB3-I após exposição de 360 h na água do mar.

A análise visual das amostras do revestimento acrílico PB3-I (Figura 3b) permitiu observar a presença de formação de bolhas, distribuídas de forma aleatória, ao longo de toda a superfície da placa e também, pontos de ferrugem nos locais onde havia a presença de microporos e nas proximidades do corte.

Segundo Martin *et al.* (1990), denominamos período de indução, como sendo o período durante o qual nenhuma degradação é observada. Portanto, todas as amostras que continham um corte na sua superfície de revestimento, apresentaram períodos de indução inferior a 24 horas. Dentre as todas as amostras a PB3-I, foi a que apresentou maior período de indução, em torno de 140 horas, ou seja, os primeiros vestígios de ferrugem foram observados no sexto dia de exposição ao meio salino.

Portanto, o revestimento que apresentou os melhores resultados foi o revestimento acrílico PB3 (nanomaterial composto de PMMA/Brasgel tratado com dodigen com teor de 3 % em peso). Este, por sua vez, apresentou uma maior espessura da película seca, uma melhor aderência, maior período de indução, e por fim, uma melhor resistência à corrosão, evidenciado pela menor área afetada pela corrosão.

Conclusões

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

- O 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 goetita;
- Com exceção das amostras de revestimento PB3, todas as amostras apresentaram uma absorção de uma camada de água na interface revestimento/substrato;
- 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.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com apoio do Programa de Apoio Institucional à Pesquisa – Bolsa de Pesquisador do IFPB.

Referências Bibliográficas

- ABNT NBR 11003:1990 - Tintas - Determinação da aderência - Método de ensaio.
- ABRACO, Associação Brasileira de Corrosão, www.abraco.org.br (2005).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL - ASTM. D 3359-09: Standard Test Method for Measuring Adhesion by Tape Test. Philadelphia: ASTM, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL - ASTM. D 870: Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion Philadelphia: ASTM, 1992.
- 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).
- GARCÍA – LÓPEZ, D., PICAZO, O., MERINO, J. C., PASTOR, J. M., European Polymer Journal 39 (2003) 945-950.
- 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.
- 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 (2001) 9819-9826.