**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**

**ESCOLA DE QUÍMICA**

***Cristiane Rocha Vieira***

# *REVESTIMENTO ANTICORROSIVO A PARTIR DE FONTE RENOVÁVEL PARA DUTOS DE PETRÓLEO*

**Rio de Janeiro**

**2010**

CRISTIANE ROCHA VIEIRA

# *REVESTIMENTO ANTICORROSIVO A PARTIR DE FONTE RENOVÁVEL PARA DUTOS DE PETRÓLEO*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

**Orientadora: Profa. Dra. Cheila Gonçalves Mothé**

**Rio de Janeiro**

**2010**

# *REVESTIMENTO ANTICORROSIVO A PARTIR DE FONTE RENOVÁVEL PARA DUTOS DE PETRÓLEO*

**Cristiane Rocha Vieira**

Dissertação submetida ao corpo docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Rio de Janeiro, 16 de março de 2010.

Aprovado por:

_____

Profa. Dra. Cheila Gonçalves Mothé – EQ/UFRJ (Presidente da Banca)

_____

Profa. Dra. Eliana Flávia C. Sérvulo – EQ/UFRJ

_____

Prof. Dr. Cláudio Cerqueira Lopes – IQ/UFRJ

_____

Prof. Dr. Gerson Luiz Vieira Coelho – IT/UFRRJ

Rio de Janeiro

2010

# FICHA CATALOGRÁFICA

Vieira, Cristiane Rocha.

Revestimento Anticorrosivo a partir de Fonte Renovável para Dutos de Petróleo / Cristiane Rocha Vieira, 2010.

xxiii, 194f.: il

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – EQ, 2010.

Orientadora: Cheila Gonçalves Mothé

1. Revestimento Anticorrosivo. 2. LCC. 3. Análise Térmica. I. Mothé, Cheila Gonçalves. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título.

***Dedico esta Dissertação a meus pais, Leo e Fátima. Pelas fervorosas orações, pelo eterno e valoroso incentivo ao estudo e ao meu aprimoramento profissional. Pais amorosos e dedicados a fazer com que eu me torne uma pessoa melhor a cada dia. A vocês, devo tudo o que sou.***

***E a Raul pelo amor, companheirismo e alegria de compartilhar meus dias ao seu lado.***

***Agradecimento ao CENPES/Petrobras pelo suporte financeiro recebido durante o período desta Dissertação de Mestrado.***

***A minha querida orientadora Cheila Gonçalves Mothé pela generosidade e tempo destinados à orientação desta Dissertação. Sempre acessível e disposta a oferecer atenção e estímulo para percorrer novos caminhos.***

***"Comece fazendo o que é necessário,***
***depois o que é possível e de repente você***
***estará fazendo o impossível."***

***São Francisco de Assis***

# Agradecimentos

A DEUS por sua presença constante em minha vida. Por iluminar meu caminho e por me fortalecer, não permitindo desistir frente às adversidades.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro / Escola de Química pela minha Formação Acadêmica e pelo incentivo ao meu aprimoramento profissional e social.

Ao Laboratório de Tecnologia de Polímeros Naturais e Sintéticos (EQ) pela disponibilidade dos equipamentos de Análise Térmica.

A aluna de Doutorado Michelle que, através da sua generosidade, incentivo, apoio e amizade, contribui para o desenvolvimento desta Dissertação.

A Professora Carla Reis e aos colegas do Laboratório de Tecnologia de Polímeros Naturais e Sintéticos (EQ) pela convivência e parceria.

A Professora Renata A. Simão e aos alunos Mauro e Suzana pela disponibilidade do equipamento de deposição química na fase vapor assistido por Plasma e a Heleno Souza pelas análises de Microscopia de Força Atômica realizadas no Laboratório de Microscopia de Ultra Alta Resolução (PEMM/COPPE).

A Flávio Antunes e ao Laboratório de Corrosão (PEMM/COPPE) pela doação de parte dos corpos de prova de aço carbono.

Aos técnicos André Gadelha e Rafael Conceição pelas análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier realizadas no Laboratório de Avaliação de Estabilidade de Biodiesel (EQ).

Ao Fernando Fragata, a Cristina Amorim e ao Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (CEPEL) pela doação de corpos de prova e pela realização de ensaios de corrosão.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta Dissertação.

Parte desta Dissertação foi apresentada nos seguintes congressos e revistas científicas:

- MOTHÉ, C. G.; VIEIRA, C. R.; SIMÃO, R. "**Composição e Processo de Obtenção de Resinas Fenólicas e Método de Cura para Superfícies Metálicas"**. Patente depositado na Divisão de Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia (dpitt/ pr5 – UFRJ) junto ao INPI.
  Depósito em 06/05/2008. Número: 220801428936.

- MOTHÉ, C. G.; VIEIRA, C. R. Biorrevestimento Protetor contra a Corrosão com Processo de Cura por Plasma: Tinta à base de Subproduto Agroindustrial visando Dutos de Petróleo com Sustentabilidade. **1º Colocado no XI Prêmio ABRAFATI-PETROBRAS, ABRAFATI-PETROBRAS**, 2008.

- MOTHÉ, C. G.; VIEIRA, C. R. "Thermal Behaviour of Phenolic Coating Based on CNSL Cured by Plasma", **14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) e VI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, São Pedro/SP, 2008.

- VIEIRA, C. R.; MOTHÉ, C. G.; SIMÃO, R. Revestimento Anticorrosivo á base de Subproduto da Agroindústria do Caju Curado por Plasma. **Revista Analytica**, ISSN:16773055, n. 34, p.78-84, 2008.

- MOTHÉ, C. G.; VIEIRA, C. R. Biorrevestimento Protetor contra a Corrosão com Processo de Cura por Plasma. **11º Congresso Internacional de Tintas – ABRAFATI**, São Paulo, 2009.

- MOTHÉ, C. G.; VIEIRA, C. R. Caracterização de Revestimento Fenólico de LCC Curado por Plasma por TG/DTG, DSC, FTIR e AFM. **10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz de Iguaçu, 2009.

# RESUMO:

Vieira, Cristiane Rocha. **Revestimento Anticorrosivo a partir de Fonte Renovável para Dutos de Petróleo.** Orientadora: Cheila Gonçalves Mothé; Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; CENPES/Petrobras. 2010. Mestrado em Ciências (M.Sc.).

A necessidade de minimizar ou eliminar o uso de derivados fenólicos petroquímicos e a procura por novas tecnologias de cura para revestimentos que substituíssem o uso de agentes de cura nocivos motivaram o desenvolvimento desse trabalho. O principal objetivo foi desenvolver um revestimento fenólico anticorrosivo à base de Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) e Colofónia para aplicação em superfície metálica de aço carbono 1020. Uma forma inovadora de cura por plasma foi realizada e seu desempenho foi comparado com método de cura convencional, tal como, Hexametilenotetramina (HMTA) e com uma resina epóxi comercial. Os revestimentos produzidos foram caracterizados por Análise Térmica pelas técnicas TG/DTG e DSC. A resina à base de LCC curada com HMTA apresentou estabilidade térmica ligeiramente superior à resina curada por plasma, porém com propriedades mecânicas semelhantes nas condições pré-determinadas. A Microscopia de Força Atômica (AFM) das amostras analisadas apresenta menores valores de adesão para RCP 30 min (7,6 nN) revelando melhor cura, além da semelhança nas propriedades mecânicas entre as superfícies testadas. Os espectros de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) apresentaram bandas características de O-H (3334 $cm^{-1}$), C-H (2922 e 2852 $cm^{-1}$), C=C (1585 e 1455 $cm^{-1}$) e de C-O (1238 $cm^{-1}$). Os ensaios de corrosão mostraram que o revestimento curado por Plasma permaneceu inalterado, sem nenhum ponto de corrosão durante ciclo inicial dos ensaios de corrosão, enquanto que os revestimentos, tais como, de resina à base de LCC não curada, resina à base de LCC curada com HMTA, resina à base de LCC e colofónia curada com HMTA e Resina Epóxi apresentaram pontos de corrosão durante o processo.

# ABSTRACT

Vieira, Cristiane Rocha. Anticorrosive Coating from Renewable Source for Oil Pipelines**.** Adviser: Cheila Gonçalves Mothé; Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; CENPES/Petrobras. 2010. Master in Science (M.Sc.).

The need to minimize or eliminate the use of phenol derivatives and petrochemical demand for new technologies for curing coatings that replace the use of cure motivated the development of this work. The main objective was to develop an anti-corrosion coating phenolic-based Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) and Rosin for use in metal surface of carbon steel 1020. An innovative way of cure was performed by plasma and its performance was compared with conventional method of cure such as hexamethylenetetramine (HMTA) and a commercial epoxy resin. The coatings produced were characterized by thermal analysis techniques by TG/DTG and DSC. The resin-based CNSL cured with HMTA showed slightly higher thermal stability of cured resin by plasma, but with similar mechanical properties under pre-determined. The Atomic Force Microscopy (AFM) of samples showed lower levels of adherence found for CPR 30 min (7.6 nN) showing best cure, and the similarity in mechanical properties between the surfaces tested. The Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) showed characteristic bands of O-H (3334 cm-1), C-H (2922 and 2852 cm-1), C=C (1585 and 1455 cm-1) and C-O (1238 cm-1). The corrosion tests showed that the cured coating by plasma remained unchanged, with no single point of corrosion during initial cycle testing for corrosion, while the coatings, such as resin-based CNSL not cured, resin-based CNSL cured with HMTA, resin-based CNSL and rosin cured with HMTA and Epoxy showed corrosion points during the process.

# LISTA DE FIGURAS


Figura 1. Estruturas dos Ácidos Abiético e Pimárico ..... 18

Figura 2. Esquema representativo da síntese das Resinas Resol e Novolac ..... 22

Figura 3. Estrutura do hexametilenotetramina ..... 24

Figura 4. Tronco principal do maior cajueiro do mundo ..... 27

Figura 5. Foto do Caju e da castanha de caju .....

Figura 6. Corte transversal da castanha de caju ..... 28

Figura 7. Produção de castanha de caju gerada pelos seis maiores produtores mundiais em 2007 ..... 31

Figura 8. Evolução da produção mundial de castanha de caju entre os anos de 2000 e 2007 ..... 33

Figura 9. Evolução da produção nacional de castanha de caju entre os anos de 2000 e 2007 ..... 35

Figura 10. Produção de Castanha de Caju dos estados brasileiros em 2007 .....

Figura 11. Estrutura química dos principais componentes fenólicos do LCC ..... 39

Figura 12. Descarboxilação do Ácido Anacárdico causado pelo processo industrial .....

Figura 13. Diagrama de blocos do processo de extração do LCC a partir de castanha de caju ..... 42

Figura 14. Diagrama de blocos com a mudança de estado da matéria devido à adição de energia ..... 49

Figura 15. Plasma Solar ..... 50

Figura 16. Aurora Polar ..... 51

Figura 17. Província Petrolífera do pré-sal ..... 70

Figura 18. Esquema do perfil geológico da região do pré-sal ..... 71

Figura 19. Tecnologias de dutos submarinos ..... 76

Figura 20. Dutos Subterrâneos ..... 77

Figura 21. Dutos Aparentes .....

Figura 22. Dutos Aéreos .....

Figura 23. Malha Dutoviária Brasileira ..... 78

Figura 24. Gasoduto Brasil-Bolívia ..... 79

Figura 25. Corrosão uniforme em chapa de aço carbono ..... 83

Figura 26. Custo da corrosão na categoria infra-estrutura nos EUA em 2002 ..... 89

Figura 27. Custo da corrosão na categoria de produção Industrial nos EUA em 2002 ..... 90

Figura 28. Termogravimetria Isotérmica ..... 99

Figura 29. Comparação entre as curvas (a) TG e (b) DTG ..... 101

Figura 30. Curva típica DSC ..... 102

Figura 31. (a) Ponta piramidal e (b) Cantilever ..... 104

Figura 32. (a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM e (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas. C (modo de contato), CI (Contato Intermitente) e NC (não contato) ..... 105

Figura 33. (a) Analisador Termogravimétrico modelo SDT 2960 DTA-TGA e (b) Analisador Térmico modelo DSC 2010, ambos TA Instruments ..... 111

Figura 34. Espectrofotômetro de Infravermelho, modelo 2000 FTIR, Perkin Elmer System .....

Figura 35. Equipamento de deposição química na fase vapor assistido por Plasma, Sistema Varian .....

Figura 36. Microscópio Topometrix, modelo Accurex IIL ..... 112

Figura 37. Câmara de Névoa Salina Equilam .....

Figura 38. Câmara de Radiação Ultravioleta .....

Figura 39. Aparelhagem utilizada na síntese da RNC ..... 113

Figura 40. Reação de obtenção da RNC ..... 114

Figura 41. Cura da RNC e da RCol com aquecimento em estufa ..... 118

Figura 42. (a) conjunto de 4 suportes cerâmicos, (b) conjunto de 4 suportes cerâmicos no interior do reator de plasma e (c) corpo de prova colocado sobre o conjunto de suporte cerâmico no interior do reator de plasma ..... 120

Figura 43. Corpos de prova revestidos com RE, RC 1,0% HMTA, RNC, RColC e RCP 15 min ..... 122

Figura 44. Corpos de prova revestidos com incisão nas RNC, RE, RC 1,0% HMTA, RColC e RCP 15 min .....

Figura 45. Corpo de prova com RCP 15 min fixados em placas ..... 123

Figura 46. Ciclo dos ensaios de corrosão ..... 124

Figura 47. Ensaio de corrosão em câmara de névoa salina das amostras de RNC, RE, RColC, RC 1,0% p/p HMTA e RCP 15 min .....

Figura 48. Ensaio de exposição à baixa temperatura das amostras RNC, RE, RColC, RC 1,0% p/p HMTA e RCP 15 min ..... 125

Figura 49. Ensaio de corrosão em câmara de radiação ultravioleta das amostras de RNC, RE, RColC, RC 1,0% p/p HMTA e RCP 15 min .....

Figura 50. Imersão do corpo de prova de aço carbono 1020 revestidos de RC 0,5 % p/p HMTA em óleo leve ..... 127

Figura 51. Imersão do corpo de prova de aço carbono 1020 revestidos de RCP 15 min em óleo leve .....

Figura 52. Corpos de Prova, (a) sem tratamento, (b) jateado, (c) RNC, (d) RC 0,5% p/p HMTA e (e) RCP 30 min ..... 130

Figura 53. Corpos de prova com RCP 15 mim .....

Figura 54. Corpos de prova, (a) RNC, (b) RC 1,0% p/p HMTA, (c) RColC e (d) RE ..... 131

Figura 55. Curvas TG/DTG do LCC ..... 133

Figura 56. Curvas TG/DTG da RNC ..... 134

Figura 57. Curvas TG/DTG da colofónia ..... 135

Figura 58. Curvas TG/DTG da RCol ..... 136

Figura 59. Curvas TG/DTG da RColC ..... 137

Figura 60. Sobreposição das curvas TG da RCol e RColC .....

Figura 61. Curvas TG/DTG da RE ..... 138

Figura 62. Curvas TG/DTG da RC 0,5% p/p HMTA ..... 139

Figura 63. Curvas TG/DTG de RC 1,0% p/p HMTA ..... 140

Figura 64. Sobreposição das curvas TG de RC 0,5% HMTA e RC

1,0% HMTA .....

Figura 65. Curvas TG/DTG de RCP 30 min ..... 141

Figura 66. Curvas TG/DTG de RCP 15 min ..... 142

Figura 67. Sobreposição das curvas TG de RCP 30 min e RCP 15 min

Figura 68. Sobreposição das curvas TG da RC 1% HMTA, RCP 15 min, RColC e RE ..... 143

Figura 69. Sobreposição das curvas TG da RE, RC 0,5% p/p HMTA, RC 1% p/p HMTA, RCP 15 min, RCP 30 min, RColC ..... 144

Figura 70. Sobreposição das curvas DTG da RE, RC 0,5% p/p HMTA, RC 1% p/p HMTA, RCP 15 min, RCP 30 min, RColC .....

Figura 71. Curva DSC da RNC (1ª corrida) ..... 146

Figura 72. Sobreposição das curvas DSC da Colofónia e RCol (1ª corrida), RColC ..... 147

Figura 73. Curva de DSC da RE comercial (2ª corrida) ..... 148

Figura 74. Curva DSC da RC 0,5% HMTA (1ª corrida) ..... 149

Figura 75. Curva DSC da RC 1,0% HMTA (2ª corrida) .....

Figura 76. Curva DSC da RCP 30 min 1ª corrida ..... 150

Figura 77. Curva DSC da RCP 15 min 2ª corrida .....

Figura 78. Sobreposição das curvas DSC 1ªcorrida das amostras RC 0,5% p/p e RCP 30 min ..... 151

Figura 79. Sobreposição das curvas DSC 2ª corrida das amostras RE, RC 1% p/p HMTA, RColC e RCP 15 min ..... 152

Figura 80. Imagens geradas pela Microscopia de Força Atômica, (a) RNC, (b) RColC, (c) RE, (d) 0,5% p/p HMTA, (e) RC 1,0% p/p HMTA, (f) RCP 30 min e (g) RCP 15 min ..... 154

Figura 81. Gráfico de Adesão das RNC, RColC, RE, 0,5% p/p HMTA, RC 1,0% p/p HMTA, RCP 30 min e RCP 15 min .....

Figura 82. Gráfico de Módulo de Elasticidade das RNC, RColC, RE, 0,5% p/p HMTA, RC 1,0% p/p HMTA, RCP 30 min e RCP 15 min ..... 155

Figura 83. Espectro de FTIR do LCC ..... 156

Figura 84. Espectro de FTIR da RNC ..... 157

Figura 85. Espectro de FTIR da RCol ..... 158

Figura 86. Espectro de FTIR da RC 0,5% p/p HMTA ..... 159

Figura 87. Espectro de FTIR da RCP 30 min ..... 160

Figura 88. Sobreposição dos espectros de FTIR da RNC, RC 0,5% p/p HMTA e RCP 30 min ..... 161

Figura 89. Corpos de prova revestidos com RNC após 1° ciclo do ensaio de corrosão ..... 163

Figura 90. Corpos de prova revestidos com RNC após 2° ciclo do ensaio de corrosão ..... 164

Figura 91. Corpos de prova revestidos com RNC após 3° ciclo do ensaio de corrosão .....

Figura 92. Corpos de prova revestidos com RColC após 1° ciclo do ensaio de corrosão ..... 165

Figura 93. Corpos de prova revestidos com RColC após 2° ciclo do ensaio de corrosão ..... 166

Figura 94. Corpos de prova revestidos com RColC após 3° ciclo do ensaio de corrosão .....

Figura 95. Corpos de prova revestidos com RE após 1° ciclo completo do ensaio de corrosão ..... 167

Figura 96. Corpos de prova revestidos com RE após 2° ciclo do ensaio de corrosão ..... 168

Figura 97. Corpos de prova revestidos com RE após 3° ciclo do ensaio de corrosão .....

Figura 98. Corpos de prova revestidos com RC 1,0% p/p HMTA após 1° ciclo do ensaio de corrosão ..... 169

Figura 99. Corpos de prova revestidos com RC 1,0% p/p HMTA após 2° ciclo do ensaio de corrosão ..... 170

Figura 100. Corpos de prova revestidos com RC 1,0% p/p HMTA após 3° ciclo do ensaio de corrosão .....

Figura 101. Corpos de prova revestidos com RCP 15 min após 1° ciclo do ensaio de corrosão ..... 171

Figura 102. Corpos de prova revestidos com RCP 15 min após 2° ciclo do ensaio de corrosão ..... 172

Figura 103. Corpos de prova revestidos com RCP 15 min após 3° ciclo do ensaio de corrosão .....

# LISTA DE TABELAS


Tabela 1. Empresas produtoras de Resina Fenólica no Brasil em 2008 . 15

Tabela 2. Dados de Importação e Exportação de Resina Fenólica entre o período de 2000 e 2008 ..... 16

Tabela 3. Resumo das aplicações das diferentes partes do cajueiro ..... 29

Tabela 4. Principais países produtores de Castanha de Caju em 2007 .. 31

Tabela 5. Evolução dos preços da amêndoa de caju no mercado internacional ..... 32

Tabela 6. Produção de castanha de caju no Brasil por região geográfica entre os anos de 2000 e 2007 ..... 34

Tabela 7. Exportações brasileiras de castanha de caju (com e sem casca, secas e frescas) entre os anos de 2000 e 2008 ..... 36

Tabela 8. Exportação de Amêndoas de Castanha de Caju (ACC) realizadas pelo Ceará e pelo Brasil entre os anos de 2001 e 2008 ..... 37

Tabela 9. Exportação de LCC realizadas pelo Ceará e pelo Brasil entre os anos de 2001 e 2008 ..... 38

Tabela 10. Composição do LCC obtido por diferentes processos ..... 40

Tabela 11. Composição do LCC de acordo com diferentes origens .....

Tabela 12. Composição do óleo cru típico ..... 65

Tabela 13. Frações típicas do petróleo ..... 67

Tabela 14. Reservas provadas de óleo no mundo no ano de 2008 ..... 69

Tabela 15. Características do diversos modais e seus usos na indústria de petróleo no Brasil ..... 75

Tabela 16. Causas de acidentes envolvendo dutos de transporte de líquidos perigosos no período entre 2002 e 2003 ..... 93

Tabela 17. Causas de acidentes envolvendo dutos de transporte de gás natural no período entre 2002 e 2003 ..... 94

Tabela 18. Causas de acidentes envolvendo dutos de distribuição de

gás natural no período entre 2002 e 2003 ..... 95

Tabela 19. Causas dos acidentes com dutos no período entre 1980 e 2006 .....

Tabela 20. Causas de acidentes envolvendo dutos de transporte de gás natural no período entre 2002 e 2003 ..... 96

Tabela 21. Proporções entre fenol, LCC e concentração de catalisador utilizados na síntese da RNC ..... 114

Tabela 22. Proporção de fenol, LCC, colofónia e concentração de catalisador utilizados na síntese da resina RCol ..... 115

Tabela 23. Resinas (sintetizadas e comercial) e suas respectivas nomenclaturas ..... 116

Tabela 24. Dados sobre resultados de TG/DTG das amostras analisadas 145

Tabela 25. Dados sobre resultados de DSC das amostras analisadas ..... 152

Tabela 26. Principais atribuições e grupos funcionais presentes no espectro de LCC ..... 156

Tabela 27. Principais atribuições e grupos funcionais presentes no espectro de RNC ..... 157

Tabela 28. Principais atribuições e grupos funcionais presentes no espectro de RCol ..... 158

Tabela 29. Principais atribuições e grupos funcionais presentes no espectro de RC 0,5% p/p HMTA ..... 159

Tabela 30. Principais atribuições e grupos funcionais presentes no espectro RCP 30 min ..... 160

Tabela 31. Dados sobre empolamento, corrosão e avanço da corrosão na incisão ..... 173

# LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|---|---|
| ABIQUIM | Associação Brasileira da Indústria Química |
| AFM | Microscopia de Força Atômica |
| CNPC | Centro Nacional de Pesquisa de Caju |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial |
| DTG | Termogravimetria Derivada |
| Embrapa | Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária |
| EPACE | Empresa de Pesquisa Agropecuária do Ceará |
| FTIR | Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier |
| GPRA | Global Phenolic Resins Association |
| HMTA | Hexametilenotetramina |
| IBDF – Fiset | Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal – Fundo Setorial de Investimento |
| LCC | Líquido da Casca de Castanha de Caju |
| NACE | National Association of Corrosion Engineers |
| RC | Resina à Base de LCC Curada com HMTA |
| RCol | Resina à Base de LCC e Colofónia não Curada |
| RColC | Resina à Base de LCC e Colofónia Curada com HMTA |
| RE | Resina Epóxi Comercial |
| RCP | Resina à Base de LCC Curada por Plasma |
| RNC | Resina à Base de LCC não Curada |
| TG | Termogravimetria |
| $T_g$ | Temperatura de Transição Vítrea |
| $T_m$ | Temperatura de Fusão |

# SUMÁRIO


1. INTRODUÇÃO ..... 1
2. OBJETIVOS ..... 6
3. JUSTIFICATIVAS ..... 8
4. RESINA FENÓLICA ..... 10
   - 4.1. Aspectos Gerais ..... 11
   - 4.2. Mercado e Produção..... 14
   - 4.3. Matérias-Primas ..... 16
     - 4.3.1. Fenol .....
     - 4.3.2. LCC ..... 17
     - 4.3.3. Colofónia .....
     - 4.3.4. Aldeídos ..... 18
   - 4.4. Classificação e Método de Preparação ..... 19
   - 4.5. Processos de Cura ..... 23
5. LÍQUIDO DA CASCA DE CASTANHA DE CAJU ..... 25
   - 5.1. Aspectos Gerais ..... 26
   - 5.2. Mercado e Produção ..... 30
   - 5.3. Composição ..... 38
   - 5.4. Processo de Extração ..... 41
   - 5.5. Aplicações ..... 43
6. PLASMA ..... 47
   - 6.1. Definição ..... 48
   - 6.2. Ocorrências na Natureza ..... 50
   - 6.3 Tipos de Plasma ..... 52
   - 6.4. Parâmetros utilizados no Tratamento por Plasma de Materiais Poliméricos .....
     - 6.4.1. Fontes de Energia .....

6.4.2. Tipos de Gases ..... 53
6.4.3. Tipos de Reatores ..... 54
6.5. Aplicações do Plasma ..... 55
6.6. Vantagens da Tecnologia por Plasma ..... 62
7. DUTOS DE PETRÓLEO ..... 63
7.1. Petróleo ..... 64
7.2. Importância do Petróleo ..... 68
7.3. Reservas de Petróleo .....
7.4. Malha Dutoviária ..... 72
7.5. Corrosão em Dutos ..... 79
7.5.1. Tipos de Corrosão ..... 82
7.5.2. Meios de Corrosão ..... 83
7.5.3. Custos da Corrosão ..... 88
7.5.4. Acidentes em Dutos causados pela Corrosão ..... 91
8. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO ..... 97
8.1. Análise Térmica ..... 98
8.1.1. Termogravimetria (TG) .....
8.1.2. Termogravimetria Derivada (DTG) ..... 100
8.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ..... 101
8.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..... 103
8.3. Microscopia de Força Atômica (AFM) ..... 104
8.4. Ensaios de Corrosão ..... 106
9. MATERIAIS E MÉTODOS ..... 108
9.1. Materiais ..... 109
9.2. Equipamentos .....
9.3. Síntese da Resina à base de LCC (RNC) ..... 113
9.4. Síntese da Resina à base de LCC e Colofónia (RCol) ..... 115

9.5. Resina Epóxi Comercial (RE) .....
9.6. Aplicação em Superfície Metálica ..... 117
9.7. Cura da RNC e RCol com HMTA .....
9.8. Cura por Plasma ..... 118
9.9. Métodos de Caracterização ..... 120
9.9.1. Análise Térmica (TG/DTG e DSC) .....
9.9.2. Microscopia de Força Atômica (AFM) ..... 121
9.9.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....
9.9.4. Ensaios de Corrosão .....
9.9.5. Imersão em Óleo Leve ..... 126
10. RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 128
10.1. Síntese das Resinas e Corpos de Prova Revestidos ..... 129
10.2. Análise Térmica ..... 132
10.2.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) .....
10.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ..... 146
10.3. Microscopia de Força Atômica (AFM) ..... 153
10.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..... 155
10.5 Ensaios de Corrosão ..... 161
10.6. Imersão em Óleo Leve ..... 174
11. CONCLUSÕES ..... 175
12. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ..... 178
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 180

# CAPÍTULO 1
# INTRODUÇÃO

## *1. INTRODUÇÃO*

A necessidade atual de minimizar ou substituir o uso de derivados petroquímicos na produção de resinas fenólicas e de priorizar a preservação do meio ambiente, assim como, a saúde humana, tem motivado o desenvolvimento de materiais poliméricos que utilizem matérias-primas de menor custo e oriundas de fontes renováveis. Pesquisas vêm sendo realizadas nas últimas décadas, a fim de desenvolver materiais baseados na sustentabilidade, tanto para fins científicos quanto em aplicações comerciais, principalmente por apresentarem vantagens ambientais, econômicas e sociais.

O Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) é um subproduto agrícola da indústria do caju com elevado potencial como fonte de hidrocarbonetos fenólicos insaturados atuando como um excelente monômero para produção de resinas. Além de apresentar grande contribuição na indústria de polímeros, também é utilizado como aditivo, antioxidante, plastificante e estabilizante.

O LCC é extraído como subproduto do processamento da castanha de caju. Segundo a FAO (2009) o Brasil caiu para a sexta posição em relação a produção mundial de castanha de caju em 2007 com uma produção de 140.675 toneladas. Dados do IBGE (2009) apontam o Ceará como maior produtor nacional, em 2007, de castanha de caju com cerca de 53.420 toneladas. As possibilidades de exploração do LCC são elevadas e estratégicas para o Brasil devido a sua variedade de aplicações, por ser uma matéria-prima renovável e de baixo custo, podendo substituir o fenol em muitas aplicações com resultados equivalentes ou superiores, tais como em síntese de resina fenólica (MOTHÉ *et al.*, 2007).

As resinas fenólicas são provenientes da reação de condensação entre fenol e formol sendo geralmente classificadas em resina de um estágio (resol) e resina de dois estágios (novolac).

A resina do tipo novolac se caracteriza por apresentar um excesso de fenol na sua formulação em relação ao formol e pela utilização de catalisador ácido, como ácido sulfúrico, ácido oxálico, entre outros. Devido à proporção molecular, agentes de cura devem ser adicionados posteriormente para que essa resina

adquira estrutura reticulada. Nesse caso, a hexametilenotetramina (HMTA) tem sido o agente de cura mais empregado, o qual, pela ação do calor, reage com as moléculas lineares da resina novolac através das pontes de metileno contidas na sua estrutura química (MILES & BRISTON, 1975).

As resinas fenol-formaldeído utilizando processos de um estágio (resol) ou de dois estágios (novolac) são amplamente utilizadas em áreas industriais, uma vez que apresentam excelente tenacidade e resistência à temperatura. No entanto, a natureza tóxica do fenol e do formaldeído gera problemas na sua fabricação e utilização. Portanto, um processo alternativo de preparação de polímeros fenólicos minimizando o uso de derivados petroquímicos tem sido fortemente desejado (MOTHÉ *et al.*, 2007).

Outra matéria-prima utilizada na produção de resina fenólica é a colofónia. A colofónia é um produto natural de coloração que varia do amarela claro a vermelho escuro, obtida através da destilação da resina de pinheiro e sua utilização visa a melhoria das propriedades da resina. Possui aplicações na produção de cola para papéis, tintas, vernizes, tintas de impressão, aditivos para borracha, resinas, adesivos, entre outros (LIU *et al.*, 2010).

A tecnologia de cura por plasma surge como uma alternativa inovadora de modificação superficial, principalmente de materiais poliméricos e que abrange um campo importante da ciência moderna, na medida em que proporciona ao produto final características de superfícies otimizadas sem alteração das propriedades de volume do material e sem geração de resíduos.

O Plasma pode ser definido como um gás que contém espécies ionizadas e neutras, elétrons, íons positivos e negativos, radicais, átomos e moléculas. A química do plasma é controlada, principalmente, pela energia dos elétrons e pela temperatura do gás. Os elétrons são acelerados induzindo a ionização, excitação e os processos de fragmentação molecular formando misturas complexas de espécies ativadas que se chocam com a superfície do substrato gerando estruturas reticuladas (VILANI, 2006).

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2007). Conforme Nunes

(2007), a corrosão é um fator importante que prejudica a integridade de materiais, equipamentos e instalações, gerando impacto na confiabilidade dos mesmos, além de elevados prejuízos para as indústrias.

A corrosão, segundo a National Association of Corrosion Engineers (NACE), é reconhecida como um dos mais graves problemas da nossa sociedade moderna e as consequentes perdas e prejuízos são centenas de milhares de dólares a cada ano. Estudos realizados pela NACE (2002) informam que os custos anuais da corrosão variam de 1 a 3 % do Produto Interno Bruto (PIB) de cada nação. No Brasil, os gastos podem chegar a cerca de US$ 10 bilhões/ano, grande parte na indústria petrolífera.

Esta Dissertação está dividida em doze capítulos e apresenta um revestimento fenólico anticorrosivo à base de LCC curado por plasma.

O capítulo 1 apresenta uma introdução do trabalho desenvolvido além da importância do uso de matérias-primas renováveis na produção de resinas fenólicas com tecnologia limpa de cura das mesmas.

No capítulo 2 são relatados o objetivo geral e os objetivos específicos.

O capítulo 3 informa as justificativas pertinentes em relação a utilização de LCC e colofónia na produção de resinas fenólicas, além do uso da tecnologia inovadora de cura por plasma das resinas produzidas.

O capítulo 4 apresenta a revisão da literatura de resinas fenólicas contendo aspectos gerais, aplicações, produção, matérias-primas, classificação e métodos de preparação e processos de cura.

O capítulo 5 refere-se a revisão bibliográfica referente ao Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) envolvendo aspectos gerais, produção, composição, processo de extração e suas aplicações.

O capítulo 6 é destinado a tecnologia do plasma envolvendo sua definição, ocorrências na natureza, os tipos de plasma, parâmetros utilizados na cura por plasma, aplicações e vantagens.

O capítulo 7 refere-se a dutos de petróleo onde são abordados a importância e as reservas de petróleo, a malha dutovária brasileira e os prejuízos causados pela corrosão em superfícies metálicas.

No capítulo 8 são apresentadas as principais técnicas de caracterização utilizadas nesta Dissertação.

No capítulo 9 são disponibilizadas as matérias-primas utilizadas para a síntese das resinas e os métodos pelos quais elas foram caracterizadas.

O capítulo 10 apresenta os resultados obtidos e a discussão pertinente aos experimentos realizados.

O capítulo 11 refere-se às conclusões do trabalho realizado.

No capítulo 12 são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

São fornecidas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta Dissertação de Mestrado.

# CAPÍTULO 2
# OBJETIVOS

## *2. OBJETIVOS*

### *Objetivo Geral:*

Desenvolver e caracterizar um revestimento fenólico com propriedade anticorrosiva à base de LCC e de Colofônia (do tipo novolac) para superfícies de aço carbono 1020 e avaliar o desempenho da cura com HMTA e por Plasma.

### *Objetivos Específicos:*

- Sintetizar uma resina fenol-formaldeído do tipo novolac à base de LCC e de Colofônia;

- Avaliar o desempenho de dois processos de cura das resinas desenvolvidas, com HMTA e por Plasma;

- Caracterizar pelas técnicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) as amostras de resinas sintetizadas e curadas com HMTA e por Plasma;

- Analisar as estruturas químicas das amostras das resinas e dos revestimentos obtidos por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);

- Avaliar por Microscopia de Força Atômica (AFM) a rugosidade, adesão e o módulo de elasticidade das superfícies dos revestimentos;

- Promover ensaios de corrosão, tais como, névoa salina, baixa temperatura e radiação ultravioleta dos revestimentos produzidos em comparação com a resina epóxi comercial.

# CAPÍTULO 3
# JUSTIFICATIVAS

## *3. JUSTIFICATIVAS*

O desenvolvimento tecnológico está direcionado para promover a inovação e o aprimoramento dos processos produtivos associando tecnologia limpa, incorporação de matérias-primas oriundas de fontes renováveis disponíveis, com menor geração de resíduos, menos poluentes e impactantes, com o objetivo de proporcionar a sustentabilidade das atividades em relação às questões ambientais e econômicas.

Em resposta a essa necessidade, optou-se em utilizar o LCC na composição da resina fenólica pelo seu potencial fenólico disponível, por ser de fonte renovável, biodegradável e por razões sócio-econômicas. O LCC é extraído da castanha de caju e o aumento da sua produção dinamizaria a região Nordeste do Brasil, já que o caju é o agronegócio mais importante dessa região. Envolvendo 35.000 empregos diretos no campo e 15.000 empregos diretos na indústria e 250.000 empregos indiretos nos dois segmentos (MOTHÉ *et al*., 2007).

O uso da colofônia, também oriunda de fonte natural, na composição da resina fenólica tem o objetivo de aumentar o uso de produtos naturais na composição da resina e promover o aumento das ligações cruzadas com melhoria das propriedades mecânicas dos revestimentos expostos à ambientes agressivos.

A tecnologia do Plasma utilizada para cura da resina fenólica a base de LCC trata-se de um processo limpo e inovador para produção de revestimentos, podendo substituir compostos químicos nocivos como o HMTA, tradicionalmente utilizados.

Sendo assim, foi desenvolvida uma nova forma de cura por Plasma da resina fenólica à base de LCC a fim de proporcionar melhor homogeneidade à superfície, maior rigidez, menor tempo de reação, diminuição de interações com substâncias existente no meio que comprometam a resistência mecânica e anticorrosiva através de uma tecnologia limpa, substituindo agentes de cura tradicionalmente utilizados.

# CAPÍTULO 4
# RESINAS FENÓLICAS

# *4. RESINAS FENÓLICAS*

## *4.1. Aspectos Gerais*

A história dos polímeros fenólicos teve início por volta de 1870, na Alemanha, quando Adolf von Baeyer elaborou estudos sobre a reação ente fenol e certos aldeídos (MILES & BRISTON, 1975).

A resina fenólica foi o primeiro polímero sintético desenvolvido em 1907 por Leo Hendrik Baekland com grande contribuição para o desenvolvimento dessa indústria (CRESPY *et al.*, 2008). Segundo MILES & BRISTON (1975) é atribuído a Baekland o sucesso prático da reação entre fenol e formol. Apesar de inúmeros pesquisadores da época também se dedicarem ao estudo das reações entre fenol e aldeídos, Baekland foi o primeiro a ter uma visão abrangente das reações entre essas substâncias e a desenvolver um processo economicamente viável para produção desta resina de forma controlada em larga escala (CRESPY *et al.*, 2008). Antes do desenvolvimento da resina fenólica, os materiais poliméricos conhecidos e com utilidade industrial eram produtos naturais ou modificações diretas desses produtos (FAZENDA, 2005).

Leo H. Baekland desenvolveu um método econômico de conversão da resina fenólica em formulações moldáveis pelo calor e pressão transformando-a em peças rígidas e resistentes (KNOP & PILATO, 1985). Seu trabalho foi fundamental para a formulação de resinas fenólicas com aplicações em adesivos, resinas de impregnação, pós para moldagem, fusões plásticas, revestimentos superficiais, resinas para espumas e resinas trocadoras de íon (MILES & BRISTON, 1975).

A primeira planta comercial de resina fenólica, Baquelite GmbH, iniciou sua produção em maio de 1910 em Erkner, próximo à Berlim na Alemanha. Esta foi a primeira empresa no mundo a produzir resinas totalmente sintéticas (KNOP & PILATO, 1985). O crescimento da utilização da resina fenólica foi rápido nas fases iniciais de desenvolvimento do mercado e o nome comercial "Baquelite" tornou-se sinônimo do produto durante as décadas de 1920 e 1930. O impacto na

sociedade relacionado ao desenvolvimento desse produto foi tal que seu nome ainda está fortemente associado a essa época e se perpetua até a atualidade.

Conforme Crespy e colaboradores (2008) a produção da resina Baquelite estava intimamente ligada ao desenvolvimento da eletricidade nos países industrializados, pois, nesse período, havia uma carência de material isolante para cabos e sistemas elétricos de baixo custo. Sendo assim, a Baquelite foi utilizada primeiramente como material para isolamento em rádios e, posteriormente, em outros sistemas elétricos e devido a sua coloração escura também foi utilizada em aparelhos de rádio. A produção da resina fenólica coincidiu com o crescimento das indústrias automotivas e elétricas, sendo utilizada em automóveis, telefones, televisores, rádios, jóias, entre outros.

Crespy *et al*. (2008) ainda ressaltam que a principal desvantagem encontrada pelo mercado da resina Baquelite foi o surgimento de uma nova geração de polímeros por processos mais econômicos, tais como, poli (cloreto de vinila), poliestireno, náilon e poliolefinas.

Sendo assim, houve a tendência para o direcionamento do uso da resina fenólica para aplicações mais específicas explorando suas propriedades adesivas e de resistência a altas temperaturas. Segundo a Global Phenolic Resins Association (GPRA), na indústria de fundição foi utilizada como ligantes de areia, além de outras aplicações envolvendo o uso em equipamentos refratários e no crescente setor automotivo foi utilizada como reforço de borracha e em equipamentos refratários.

O efeito da aplicação da resina fenólica em áreas mais específicas, tais como as citadas acima, foi o surgimento diversificado de tipos e formulações de resina fenólica, também sendo empregada na indústria de compensados e aglomerados de madeira e como ligante para lã mineral isolante.

A diversificação do tipo e de formulações foi ainda mais acentuada pelo crescente uso das resinas fenólicas em adesivos, na composição de tintas e revestimentos. Sua aplicação estende-se, ainda, a componente na formulação de tintas de impressão, em materiais de compósitos com propriedade ablativa (perda de material da superfície exposta por ação de uma corrente de gás em alta

temperautra) para indústria aeroespacial e em materiais de fricção na indústria automotiva (GPRA, 2007).

Segundo a GPRA (2007), a resina fenólica é o único exemplo de resina a ter um século inteiro de uso e que nenhum outro polímero sintético pode ainda fazer tal afirmação de tempo. No mercado atual, são atribuídas as seguintes aplicações para as resinas fenólicas:

Construção Civil:

- Adesivos para madeira compensada;
- Laminados decorativos;
- Componentes para adesivos contemporâneos;
- Abrasivos.

Transportes:

- Compostos para moldagem;
- Materiais de fricção para freios e embreagens;
- Resinas de fundição e refratários;
- Resinas reforçada com borracha.

Eletrodomésticos e outros artigos:

- Utensílios de cozinha;
- Revestimentos;
- Formulações de tinta;
- Laminados elétricos.

A resina fenólica possui elevada resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência ao impacto (MOTHÉ *et al.*, 1996) e, ainda, superior resistência ao fogo e baixa emissão de fumaça, por possuir propriedade de retardante de chama, sendo muito utilizada em revestimento de interior de aeronaves e na fabricação de componentes para a indústria aeroespacial (OLIVEIRA, 2008). Dentre muitos materiais poliméricos disponíveis, as resinas

com natural característica antifogo (que dispensam retardantes de chama ou outros aditivos) são as resinas fenólicas. Essas características as qualificam como uma opção para plataformas de petróleo e outras áreas de elevado risco de incêndio (WILLIAMS, 1999).

### *4.2. Mercado e Produção*

O mercado de resina fenólica depende, exclusivamente, de componentes derivados de petróleo. A produção de resina fenólica baseia-se na reação entre o fenol, obtido industrialmente a partir do benzeno e o formol produzido pela oxidação do metanol (MILES & BRISTON, 1975). Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), o Fenol é produzido no Brasil pela Rhodia (195 mil toneladas em 2007) e pela Quiminvest (1.400 toneladas em 2007). Já o Formol, com produção nacional em 2007 de 880.768 toneladas, é produzido pelas empresas Copenor (BA), Dynea (PR), Elekeiroz (SP), Hexion Química (PR), Resinas Internacionais (SP), Royalplas (SP), Schenectady Crios (SP), Sulsns (PR) e pela GPC Química com maior destaque em produção com 250.000 toneladas.

De uma forma geral, o mercado de resinas fenólicas enfrenta dificuldades com a aquisição de matérias-primas e isso acarreta uma submissão à variação de preços e disponibilidade do setor petroquímico. É preciso encontrar alternativas renováveis para o suprimento de matérias-primas para produção de resina fenólica, em detrimento das oriundas de petróleo, para minimizar os riscos de abastecimento e impacto nos preços. Inúmeras pesquisas têm sido realizadas a fim de desenvolver materiais baseados na sustentabilidade, característica de atividade sem término definitivo com vantagens econômicas, ambientais e sociais.

Segundo a ABIQUIM, em 2008, o parque industrial de produção de resina fenólica no Brasil dispõe de 18 empresas distribuídas nos estados de São Paulo (12), Paraná (4), Rio de Janeiro (1) e Ceará (1). A Tabela 1 exibe a capacidade

instalada das empresas produtoras de resina fenólica no Brasil em 2008, ilustrando um total de 396.948 toneladas de resina fenólica produzidas no Brasil e a Hexion Química, localizada no Estado do Paraná, com a maior produção nacional (90.000 toneladas) de resina fenólica.

Tabela 1. Empresas produtoras de Resina Fenólica no Brasil em 2008.

| **EMPRESAS** | **CAPACIDADE INSTALADA (t/ano)** | **LOCALIZAÇÃO** |
|---|---|---|
| ASHLAND | 15.000 | SP |
| BAQ | 18.000 | SP |
| BETEL | 10.000 | SP |
| COLDEMAR | 36.000 | SP |
| DURLIN | 3.750 | SP |
| DYNEA | 25.000 | SP |
| DYNEA BRASIL | 60.000 | PR |
| FOSECO | 6.000 | SP |
| HEXION QUÍMICA | 90.000 | PR |
| ICI PACKAGING COATINGS | 300 | SP |
| QUIMINVEST | 3.000 | RJ |
| REICHHOLD | 11.500 | SP |
| RESIBRAS RESINAS | 5.000 | CE |
| RESINAS INTERNACIONAIS | 23.798 | SP |
| RESINAS YSER | 3.600 | PR |
| SCHENECTADY | 11.000 | SP |
| SCHENECTADY CRIOS | 60.000 | SP |
| SULANA | 15.000 | PR |
| **TOTAL** | **396.948 t/ano** | |

Fonte: Adaptado de ABIQUIM, 2008.

A Tabela 2 exibe dados de exportação e importação brasileira de resina fenólica entre os períodos de 2000 e 2008, onde pode-se observar o aumento da exportação brasileira de US$ 1.442.864 em 2000 para US$ 10.336.893 em 2008.

Tabela 2. Dados de Importação e Exportação de Resina Fenólica entre o período de 2000 e 2008.

| ANO | EXPORTAÇÃO | | IMPORTAÇÃO | |
|---|---|---|---|---|
| | US$ FOB | Peso Líquido (Kg) | US$ FOB | Peso Líquido (Kg) |
| **2000** | 1.422.864 | 1.323.161 | 564.243 | 315.896 |
| **2001** | 1.858.268 | 2.028.348 | 435.508 | 239.693 |
| **2002** | 4.171.792 | 5.273.133 | 399.985 | 127.393 |
| **2003** | 6.230.175 | 7.102.385 | 471.542 | 155.298 |
| **2004** | 8.790.609 | 9.137.358 | 1.013.980 | 381.856 |
| **2005** | 8.598.014 | 7.865.327 | 706.542 | 206.930 |
| **2006** | 9.683.040 | 8.830.449 | 1.119.249 | 384.429 |
| **2007** | 9.957.238 | 7.433.292 | 1.906.714 | 684.228 |
| **2008** | 10.336.893 | 6.608.099 | 2.342.496 | 781.805 |

Fonte: Adaptado de ALICE-Web, 2009.

### *4.3. Matérias-Primas*

#### *4.3.1. Fenol*

A matéria-prima fenólica utilizada em larga escala para produção de resinas é o Fenol ($C_6H_5OH$) que é um composto orgânico que apresenta o grupo

hidroxila (-OH) ligado diretamente ao carbono do anel aromático, recebendo os nomes de hidroxi-benzeno, fenol comum ou ácido fênico (AMARAL, 2004).

Os fenóis diferem-se dos álcoois por comportarem-se como ácidos fracos e dissolvem prontamente em solução aquosa de hidróxido de sódio, mas são insolúveis em solução aquosa de carbonato de sódio (KNOP & PILATO, 1985).

Na forma pura, o fenol apresenta-se cristalino branco com ponto de fusão de 41ºC (MILES & BRISTON, 1975). É líquido na temperatura ambiente quando possui uma pequena quantidade de água (ALLINGER *et al.*, 1976). É completamente solúvel em solventes orgânicos polares, mas não muito solúvel em hidrocarbonetos alifáticos. Quando exposto ao ar, desenvolve uma cor avermelhada, principalmente se possuir traços de cobre e ferro (KNOP & PILATO, 1985).

### *4.3.2. LCC*

Outros compostos fenólicos podem ser utilizados como matéria-prima para produção de resinas fenólicas, como por exemplo, resorcinol, cresol e ainda uma substância de fonte renovável como o Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) que pode substituir ou diminuir a fração de fenol petroquímico utilizado no processo de fabricação de resinas fenol-formaldeído, pois possui cerca de 67% de cardanol (MOTHÉ *et al*, 1996). Devido à grande relevância estratégica do uso do LCC na produção de resinas fenólicas para o Brasil, o capítulo 5 foi destinado exclusivamente para abordar sua origem, produção, composição, processo de obtenção e aplicações.

### *4.3.3. Colofónia*

A colofónia é um produto natural de coloração que varia do amarela claro a vermelho escuro, obtida através da destilação da resina de pinheiro. É constituída

de cerca de 90% de ácidos e 10% de compostos neutros. Os componentes ácidos são uma mistura de 40 a 60% de isômeros do ácido abiético e de 9 a 27% de ácido pimárico. Porém, os constituintes químicos e suas proporções podem variar de acordo com a espécie e do método de extração (SMITH *et al.*, 1996; LIU *et al.*, 2010). A Figura 1 apresenta as estruturas dos ácidos abiético e pimárico.

A colofónia possui aplicações na produção de cola para papéis, tintas, vernizes, tintas de impressão, aditivos para borracha, resinas, adesivos, entre outros. Ácidos derivados de colofónia também tem sido utilizados na preparação de resinas termorrígidas (LIU *et al.*, 2010). Conforme Knop e Pilato (1985), resinas fenólicas modificadas com colofónia podem ser utilizadas como uma das camadas de um sistema de pintura anticorrosiva em chapas de aço.

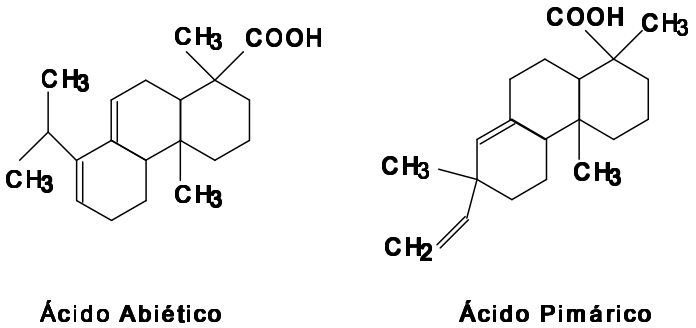


Figura 1. Estruturas dos Ácidos Abiético e Pimárico.

Fonte: WEAST, 1968.

### *4.3.4 Aldeídos*

Os aldeídos são compostos que possuem o grupo carbonila, um grupo no qual um átomo de carbono faz uma dupla ligação com o oxigênio. Nos aldeídos a carbonila está ligada a pelo menos um átomo de hidrogênio (SOLOMONS, 1996).

Os aldeídos com peso molecular baixo são solúveis em água devido à geração de ligação de hidrogênio, porém, a solubilidade diminui com o aumento do número de átomos de carbono (AMARAL, 2004; PAULA, 2004).

O formaldeído é o componente carbonilado mais simples, $H_2CO$ (ALLINGER *et al.*, 1976). É incolor e comercialmente é disponibilizado na forma de solução aquosa 30 a 50% (FINK, 2005) e é praticamente o único componente carbonilado relevante para a síntese de resinas fenólicas (KNOP & PILATO, 1985).

Outro exemplo de aldeído que pode ser utilizado para produção de resinas fenólicas é o paraformaldeído. Esta substância é um sólido branco com odor característico de formaldeído e sua preparação é realizada por destilação de soluções aquosas de formaldeído 30 a 37% sendo comercialmente disponível com cerca de 1 a 6,5% de água. É raramente usado para produção de resina devido ao seu elevado preço em comparação com as soluções aquosas de formaldeído e por apresentar problemas relacionados com a liberação de calor durante as reações. Porém, pode ser utilizado em circunstâncias onde deseja-se obter resinas com baixo conteúdo de água ou alto teor de sólidos (KNOP & PILATO, 1985).

Embora, o formaldeído seja direcionado em larga escala para produção de resinas, outros aldeídos também podem ser utilizados para este fim, tais como, acetaldeído, paraldeído e furfural (MILES & BRISTON, 1975).

### *4.4. Classificação e Método de Preparação*

Conforme MANO (1985), resina é uma substância ou uma mistura amorfa, de peso molecular intermediário ou elevado, não solúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos e que a temperatura ambiente pode ser sólida ou um líquido muito viscoso, porém com o aumento da temperatura ocorre diminuição da viscosidade.

As características distintas impostas nos processos tecnológicos de obtenção classificam as resinas em termoplásticas ou em termorrígidas. As resinas termoplásticas são aquelas, lineares ou ramificadas, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento. Já as resinas termorrígidas assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas geradas pelo aquecimento ou por outra forma de tratamento (MANO, 1985).

A reação de polimerização entre o fenol e formaldeído baseia-se na funcionalidade dessas substâncias. O formaldeído possui funcionalidade igual a dois e a do fenol é três, pois reage na posição para e nas duas posições orto em relação à hidroxila. Somente em condições severas ocorrerão reações nas posições meta, sendo estas consideradas inativas. Assim, a reação entre o fenol e o formaldeído pode ocorrer e formar uma resina com estrutura tridimensional (AMARAL, 2004).

O método de preparação das resinas fenólicas ocorre por condensação do fenol com aldeído na qual a água é produzida como um subproduto. A polimerização por condensação ocorre por etapas e, normalmente, a matéria-prima fenólica é o próprio fenol e o aldeído utilizado é o formaldeído. A variedade de resinas fenólicas que podem ser obtidas está relacionada com a razão entre fenol e aldeídos, a temperatura da reação e o catalisador selecionado (FINK, 2005). O emprego de catalisadores ácidos e básicos é uma forma de atuar no processo de polimerização de modo a flexibilizá-lo, sendo este papel decisivo para a engenharia de fabricação e moldagem, produzindo a resina fenólica através dos processos de um ou dois estágios (LEITE, 2002).

As resinas fenólicas são divididas em duas classes: resina resol (um estágio) e novolac (dois estágios) (MILLES & BRISTON, 1975). As resinas do tipo resol são normalmente produzidas com reação entre fenol e excesso molar de formaldeído (1:1 ou maior que 1) na presença de catalisador alcalino em temperatura entre 40 e 100°C. A reação é controlada a uma temperatura superior a 130°C, sem catalisadores adicionais para formar um polímero reticulado e tridimensional, pois a resina assim formada, possui grupos metilol ($-CH_2OH$) que

promovem a condensação entre as moléculas gerando estruturas mais complexas apenas com aquecimento (FINK, 2005).

A resina do tipo novolac é produzida reagindo formaldeído em excesso molar de fenol e utilizando catalisador ácido, como ácido sulfúrico, ácido oxálico entre outros. Neste caso, não existem grupos metilol reativos. Portanto, para obtenção de ligações cruzadas com este tipo de material, gerando resinas insolúveis e infusíveis, é necessário acrescentar, durante a fase de formulação, materiais capazes de liberar mais formol. O hexametilenotetramina (HMTA) é o agente de cura mais empregado, o qual, pela ação do calor, reage com as moléculas lineares da resina novolac através das ligações de metileno contidas na sua estrutura química formando um polímero reticulado e tridimensional (MILLES & BRISTON, 1975).

Os procedimentos para a produção das resinas de um e dois estágios são similares, onde os reagentes para a preparação do polímero final (fenol, formaldeído e catalisador) são misturados em um reator sob refluxo para evitar perdas por evaporação. A reação química para a formação de resol ou novolac é evidenciada pelo aumento da viscosidade.

A água formada durante o processo da resina novolac deve ser removida sob vácuo e uma resina termoplástica é formada, permanecendo solúvel em solventes orgânicos. Neste ponto, podem ser adicionados reforços, cargas, lubrificantes e agente de cura.

As resinas fenólicas podem ser transparentes ou translúcidas, com cores que variam desde âmbar muito pálido até o marrom escuro; podem ser líquidas ou sólidas, dependendo da relação molar entre reagentes e do tipo de catalisador usado.

As resinas do tipo novolac são do tipo sólido e quebradiço, podendo por isso serem moídas finamente para o uso em moldagens ou podendo ser dissolvidas em solventes orgânicos para fins adesivos. As resinas líquidas do tipo resol possuem viscosidade variando desde próxima à viscosidade da água até semelhante à do melaço (MILLES & BRISTON, 1975).

As propriedades das resinas fenólicas são a elevada resistência mecânica e térmica, boa resistência química, estabilidade dimensional, rigidez, isolamento elétrico e baixo custo (MANO,1985).

A Figura 2 apresenta um esquema representativo da síntese das resinas resol e novolac.

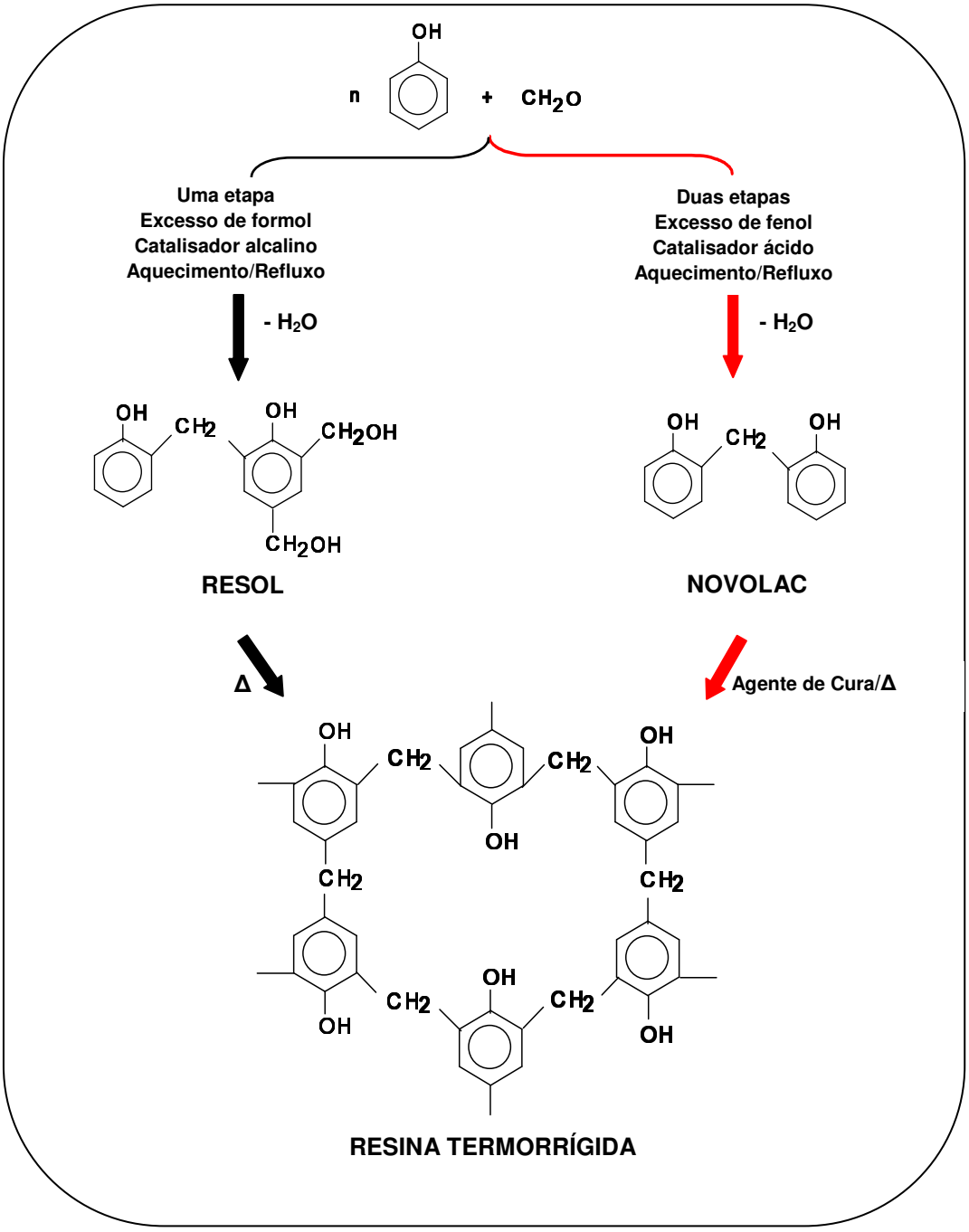


Figura 2. Esquema representativo da síntese das resinas resol e novolac.

Fonte: Adaptado de MOTHÉ *et al.*, 2007.

### *4.5. Processos de Cura*

Os polímeros podem apresentar cadeias sem ramificações (cadeias lineares) ou com ramificações, que devido ao grau e a complexidade, podem gerar a formação de retículos, resultando em uma estrutura reticulada, com ligações cruzadas ou tridimensional. A formação de retículos, gerados pelas ligações cruzadas entre moléculas, une as cadeias, impedindo seu deslizamento, uma sobre as outras. Como consequência, surgem propriedades diferenciadas, principalmente, a aumento da estabilidade mecânica do material (MANO, 1985).

A resina do tipo resol alcança o estágio de cura apenas pelo aquecimento, pois possuem grupos metilol que fazem condensar as moléculas produzindo um material termorrígido. Porém, a resina fenólica do tipo novolac requer a adição de um agente de cura a fim de completar a razão molar entre o fenol e o formaldeído, formando ligações de metileno necessárias para a formação das ligações cruzadas, resultando na cura desse material. A etapa de cura é considerada como sendo um segundo estágio do processo de condensação.

Embora, a resina novolac possa ser curada pela reação com uma quantidade adicional de formaldeído, ao invés deste, pode-se utilizar o Hexametilenotetramina - HMTA $(CH_2)_6(N_4)$, já que possui a vantagem de não liberar água durante o processo de cura. Apesar do mecanismo de cura não estar totalmente esclarecido, sabe-se que o HMTA fornece grupos metileno, que promovem ligações entre as cadeias liberando amônia, que atua como catalisador no processo de cura (KNOP & PILATO, 1985).

A utilização do HMTA na cura de resinas novolac foi patenteada em 1911 por Jonas W. Aylsworth (FAZENDA, 2005). O HMTA é derivado do formol e é obtido por circulação de amônia gasosa em solução aquosa 30% de formalina, em temperatura ambiente. Sob ação do calor, inicia-se a reação na presença de moléculas lineares da resina novolac com ligações de metileno contendo posições reativas no anel. O HMTA sofre hidrólise na presença de pequenas quantidades (± 0,5%) de fenol livre e traços de umidade na ordem de 1% existente na resina. A Figura 3 apresenta a estrutura do hexametilenotetramina.

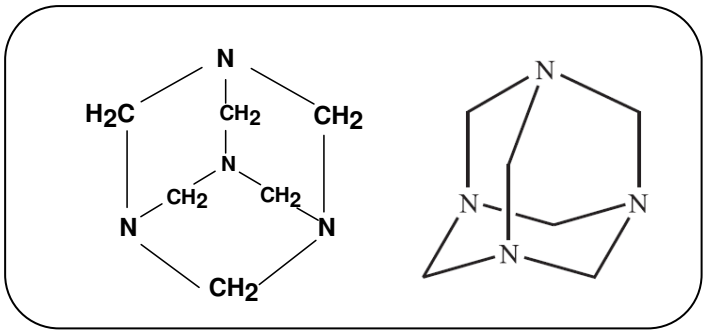


Figura 3. Estrutura do hexametilenotetramina.

Fonte: KNOP & PILATO, 1985.

Outro processo que possui aplicação em cura de resina fenólica é a tecnologia do plasma. O Plasma pode ser definido como um gás que contém espécies ionizadas e neutras, elétrons, íons positivos e negativos, radicais, átomos e moléculas (DENES & MANOLACHE, 2004). O processo de cura por plasma é uma alternativa eficiente, limpa e econômica para modificação de características funcionais da maioria das superfícies orgânicas promovendo a formação de ligações cruzadas.

O capítulo 6 desta dissertação foi destinado à tecnologia do plasma para abordar sua definição, ocorrência na natureza, tipos de plasma, parâmetros utilizados no tratamento por plasma de materiais poliméricos, aplicações e vantagens desse processo.

# CAPÍTULO 5
# LÍQUIDO DA CASCA DE CASTANHA DE CAJU (LCC)

## *5. LÍQUIDO DA CASCA DE CASTANHA DE CAJU (LCC)*

### *5.1. Aspectos Gerais*

O cajueiro (*Anacardium occidentale)* é originário do Brasil podendo ser encontrado no Nordeste (litoral), Centro-Oeste (Mato Grosso e Goiáis) e na região Norte (Amazônia). É uma árvore cuja copa pode alcançar uma altura entre 10 e 15 metros, mas dependendo do solo, o seu desenvolvimento fica prejudicado reduzindo seu porte e apresentando ramos tortuosos e emaranhados (MOTHÉ *et al*., 2007).

O primeiro registro de sua presença no país data de 1558, feito pelos portugueses, sendo levado no século XVII para Índia e África, onde adaptou-se facilmente (MOTHÉ & MILFONT, 1994).

Atualmente, segundo a Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) em 2009, o cajueiro encontra-se disseminado em diversos países, tais como, Vietnã, Nigéria, Índia, Indonésia, Filipinas, Tanzânia, Moçambique. A crescente exploração do cajueiro nessas nações ocorre devido a sua grande utilização como uma fonte de alimentação nutritiva para as famílias, fonte de renda para grandes e pequenos produtores, carvão de ótima qualidade, entre outros (MOTHÉ *et al*., 2007).

A Figura 4 exibe um cajueiro que está localizado no distrito de Pirangi do Norte, município de Parnamirim (RN). A árvore, que cobre uma área de aproximadamente 8500 $m^2$ com perímetro de aproximadamente 500 m, é o maior cajueiro do mundo e com registro no Guiness Book. O cajueiro foi plantado em 1888, por um pescador chamado Luiz Inácio de Oliveira (MOTHÉ *et al*., 2007).

O crescimento da árvore é explicado pela conjunção de duas anomalias genéticas. Primeiro, em vez de crescer para cima, os galhos da árvore crescem para os lados; com o tempo, por causa do próprio peso, os galhos tendem a se curvar para baixo, até alcançar o solo. Observa-se, então, a segunda anomalia, onde ao tocar o solo, os galhos começam a criar raízes, e daí passam a crescer

novamente, como se fossem troncos de uma outra árvore. A repetição desse processo causa a impressão de que existem vários cajueiros, mas na realidade trata-se de uma única árvore (MOTHÉ *et al.*, 2007). A Figura 5 apresenta o caju e a castanha de caju.

Figura 4. Tronco principal do maior cajueiro do mundo.

Fonte: MOTHÉ *et al.*, 2007 (Fotografia de Denise Correia, 2005).

Figura 5. Foto do Caju e da castanha de caju.

O verdadeiro fruto do cajueiro é a castanha, que consiste em uma amêndoa envolvida por uma casca dura, enquanto o pedúnculo (pseudofruto) se desenvolve na forma de um corpo macio e suculento, semelhante a uma fruta (MOTHÉ *et al.*, 2007). Em massa, o caju é composto por 10% de castanha e 90% de pedúnculo. A castanha, é o produto mais importante do cajueiro e através do seu beneficiamento obtêm-se a amêndoa e como subproduto nobre, o LCC (MOTHÉ & MILFONT, 1994).

A castanha de caju é constituída por três partes distintas: casca, película e amêndoa. A casca, que representa de 65 a 70% da massa da castanha, é constituída pelo epicarpo, mesocarpo (onde fica localizado o LCC) e o endocarpo. A Figura 6 apresenta um corte transversal da castanha de caju. A película da amêndoa representa cerca de 3% da massa da castanha e é rica em tanino. A amêndoa, parte comestível da castanha, representa cerca de 28 a 30% de sua massa, porém no processo industrial o rendimento médio é de apenas 21% (MOTHÉ *et al.*, 2007).

O cajueiro é uma planta que permite o uso de todas as suas partes (fruto, pseudofruto, caule, folhas, casca e madeira) em diversas aplicações. A Tabela 3 resume as múltiplas utilidades apresentadas pela árvore do cajueiro.

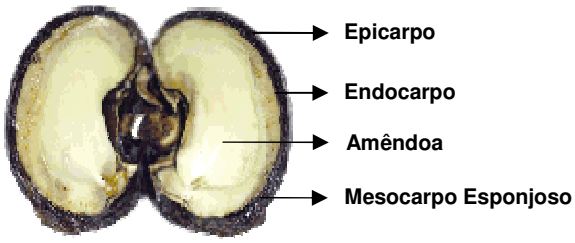


Figura 6. Corte transversal da castanha de caju.

Fonte: Adaptado de EMBRAPA, 2009.

Tabela 3: Resumo das aplicações das diferentes partes do cajueiro.

| PARTES DO CAJUEIRO | | APLICAÇÕES |
|---|---|---|
| Castanha de Caju (Fruto com casca) | Amêndoa da castanha de caju | Indústria de Alimentos: Consumo humano (direto ou em preparados) |
| | Película da amêndoa | Tanino: Indústria Química (Tintas, vernizes etc.) |
| | Casca da castanha de Caju | LCC: Indústria Química (verniz, resinas, tintas, plásticos, isolante, inseticida, lubrificantes, aditivos, lonas de freios, etc. |
| | | Resíduo: Queima Industrial |
| Pseudofruto ou Pendúculo | Fresco | Indústria de Alimentos: Consumo humano |
| | Polpa | Indústria de Alimentos: Consumo humano (Sucos, bebidas como cajuína, vinhos ou ainda cozido na forma de doces e galéias). |
| | Bagaço | Ração animal |
| | Cristalizado | Indústria de Alimentos: Consumo humano |
| Caule | Exsudato/Seiva | Inseticida, verniz, cola, goma (espessante e estabilizante para Indústria farmacêutica e de Alimentos) |
| Folhas | | Tratamentos medicinais contra verminozes, disenteria, diarréia, e diabetes. |
| Casca do Cajueiro | | Taninos e alcalóides: Tratamentos medicinais contra amidalites, gengivites e dores de dente |
| Madeira | | Carvão vegetal, confecção de caixas e queima |

Fonte: Adaptado de MOTHÉ, 2007; ALBUQUERQUE *et al.*, 2007; FIGUEIRÊDO JUNIOR, 2006.

### *5.2. Mercado e Produção*

A comercialização de castanha de caju teve início no começo do século XX, com rápido crescimento na década de 30, sendo dominada, principalmente, pela Índia. No Brasil, a agroindústria do caju foi originada a partir da ampla demanda externa de LCC durante a Segunda Guerra Mundial. Durante este período, a castanha de caju foi explorada exclusivamente como matéria-prima para extração de LCC. Devido a trabalhos e patentes de Mortimer T. Harvey, da Irvington Varnish & Insulator (EUA) o líquido extraído da castanha adquiriu importância econômica, a ponto de, em 1941, ser considerado o "óleo vegetal mais importante no plano de defesa nacional dos Estados Unidos". A visita de Harvey ao Brasil (Fortaleza), naquele ano resultou no restabelecimento da indústria de beneficiamento da castanha de caju (MOTHÉ & MILFONT, 1994).

Porém, somente nas últimas décadas do século XX a agroindústria do caju foi fortemente incentivada. Nos anos 70, pela Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste (Sudene), que financiou a implantação de grandes áreas para o cultivo do caju. Nos anos 80, a Sudene foi substituída pelo IBDF-Fiset (Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal - Fundo Setorial de Investimentos) que, com o propósito de reflorestamento, ampliou a área plantada com o financiamento de projetos de médio porte (MELO FILHO, 2002).

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) reconheceu a importância da cultura do caju e instalou, em 1987, no município de Pacajus (Ceará), o Centro Nacional de Pesquisa de Caju (CNPC). Com a implantação do Centro Nacional de Agroindústria Tropical da Embrapa e a participação da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Ceará (EPACE), extinta em 1998, foram desenvolvidas pesquisas que redundaram nas várias gerações de clones do cajueiro anão precoce, de elevada qualidade genética e de expressiva produtividade (MELO FILHO, 2002).

Os principais produtores mundiais de castanha de caju são Vietnã, Nigéria e Índia. O Brasil ocupa a sexta colocação com produção menor que países como

Costa do Marfim e Indonésia (Tabela 4). A Figura 7 ilustra a produção de castanha de caju gerada pelos seis maiores produtores mundiais em 2007.

Tabela 4. Principais países produtores de Castanha de Caju em 2007.

| COLOCAÇÃO | PAÍSES | PRODUÇÃO (t) |
|---|---|---|
| 1º | Vietnã | 1.207.600 |
| 2º | Nigéria | 660.000 |
| 3º | Índia | 620.000 |
| 4º | Costa do Marfim | 280.000 |
| 5º | Indonésia | 146.148 |
| 6º | Brasil | 140.675 |

Fonte: Adaptado de FAO, 2009.

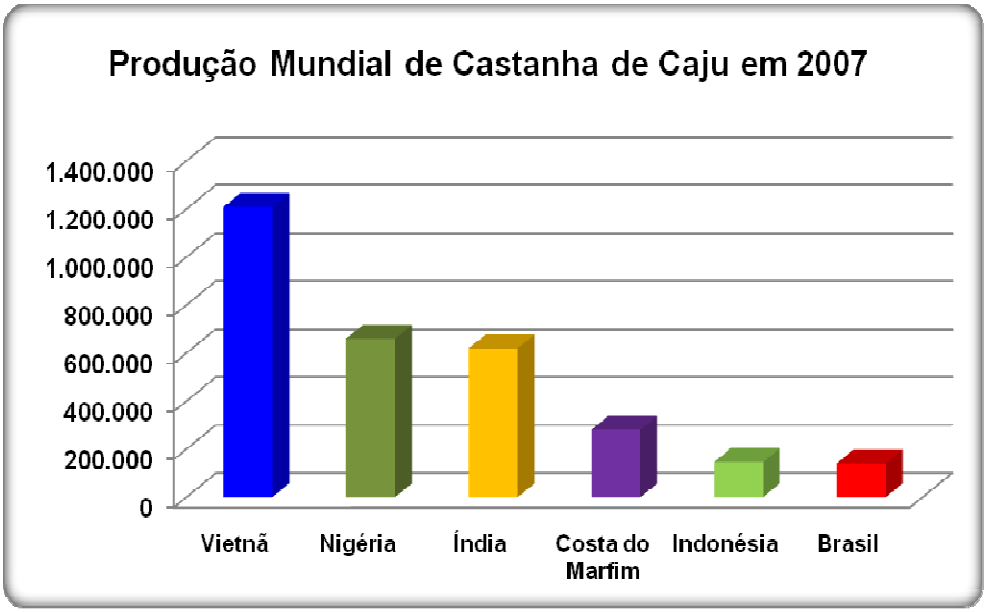


Figura 7. Produção de castanha de caju gerada pelos seis maiores produtores mundiais em 2007.

Fonte: Adaptado de FAO, 2009.

O setor revela uma tendência de queda de preços das amêndoas no mercado internacional. Este fato é agravado pela conjuntura desfavorável de uma moeda valorizada, além da desvantagem de moldes produtivos distintos utilizados pelo Vietnã e pela Índia, fazendo com que os tradicionais e grandes produtores brasileiros encontrem desafios a superar quanto à garantia de suprimento de matéria-prima e a qualidade do produto, enquanto que pequenos processadores nacionais enfrentam barreiras de escala, de financiamento de capital de giro e de acesso aos canais de comercialização no exterior (FIGUEIRÊDO JUNIOR, 2006).

A oferta mundial de castanha de caju mais do que duplicou, e a demanda, apesar de também ter crescido, não acompanhou esse ritmo, ocasionando uma gradual redução dos preços internacionais da amêndoa de castanha de caju. Na Tabela 5 é possível verificar o grau de competitividade entre Vietnã, Índia e Brasil e a redução do preço das amêndoas no período entre 1995 e 2007. Outro fator de relevância é a forte concorrência do Vietnã, Nigéria e Índia que dispõem de mão de obra de baixo custo (MAZZETTO *et al.*, 2009).

Tabela 5. Evolução dos preços da amêndoa de caju no mercado internacional. (US$/kg).

| **PAÍSES** | **ANOS** | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **1995** | **1996** | **1997** | **1998** | **1999** | **2000** | **2001** | **2002** | **2003** | **2004** | **2005** | **2006** | **2007** |
| **Vietnã** | 4,75 | 4,22 | 2,48 | 4,04 | 5,96 | 4,70 | 3,47 | 3,36 | 3,36 | 3,77 | 4,12 | - | - |
| **Índia** | 5,47 | 5,26 | 4,92 | 5,10 | 6,19 | 5,12 | 4,06 | 3,25 | 3,66 | 4,69 | 4,68 | - | - |
| **Brasil** | 4,62 | 4,62 | 4,32 | 4,47 | 5,90 | 4,91 | 3,82 | 3,49 | 3,46 | 4,19 | 4,47 | 4,33 | 4,37 |

Fonte: MAZZETTO *et al.*, 2009.

As formas essencialmente distintas de atuação de cada país ao longo da cadeia de negócios da castanha de caju, tais como, processo mecanizado e baixo custo de mão-de-obra, em um ambiente de competição global, evidenciam desvantagens para o Brasil. Nesses países, o custo da mão de obra no setor é de

5 a 6 vezes inferior ao do Brasil utilizando o corte semi-mecanizado da castanha de caju para extrair a amêndoa em muitas e pequenas unidades de processamento. Já no Brasil, coexistem dois tipos de processo de beneficiamento, o semi-mecanizado e o mecanizado (MOTHÉ *et al.*, 2007). Como o índice de amêndoas inteiras no processo automatizado é da ordem de 50% (bem inferior ao índice de 80% nas unidades semimanuais), agravado pelo escurecimento da cor das amêndoas no processo automatizado, o preço médio obtido pelos grandes processadores brasileiros é bem menor do que o obtido pelos seus competidores internacionais. Diante da clara desvantagem do Brasil em custos de mão-de-obra perante a Índia, Vietnã e países africanos, e da tendência de migração, em todo o mundo, do corte semimanual da castanha para locais de menor custo de mão de obra, a opção brasileira pelo processamento automatizado da castanha é conceitualmente correta, porém insatisfatória na prática (FIGUEIRÊDO JUNIOR, 2007).

A Figura 8 mostra a evolução da produção mundial de castanha de caju entre os anos de 2000 e 2007, evidenciando o crescente aumento da produção do Vietnã desde 2001 e a perda da quinta posição do Brasil para a Indonésia em 2007.

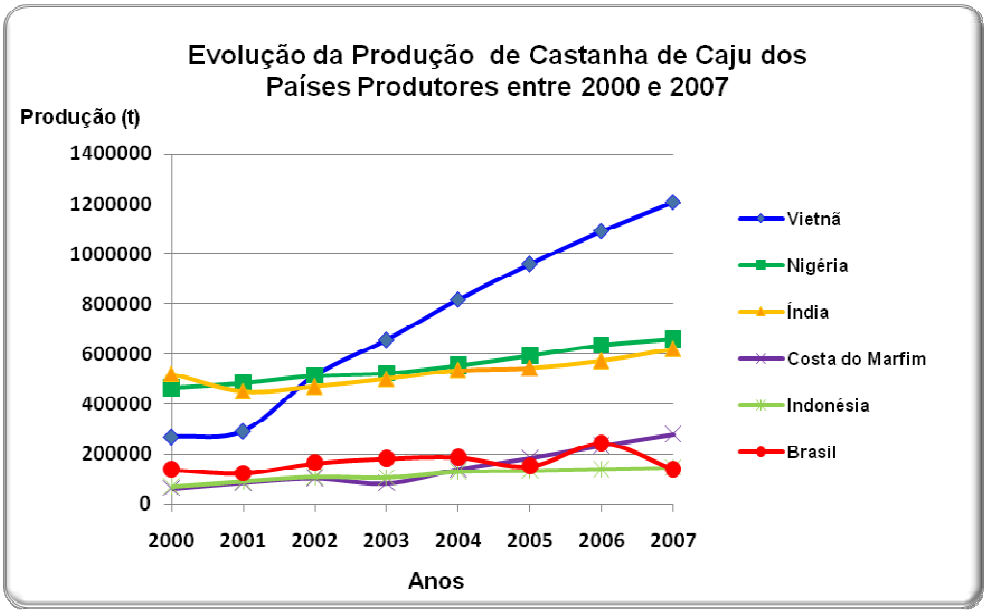


Figura 8. Evolução da produção mundial de castanha de caju entre 2000 e 2007.

Fonte: Adaptado de FAO, 2009.

A Figura 9 evidencia a evolução da produção nacional de castanha de caju entre os anos de 2000 e 2007, onde é possível visualizar uma queda brusca na produção em 2004 e 2006.

A produção referente às regiões geográficas do Brasil entre os anos de 2000 e 2007 de castanha de caju está discrimina na Tabela 6, onde pode-se visualizar a região Nordeste como a maior produtora nacional nesse período. Os principais produtores nacionais são apresentados na Figura 10 destacando o Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí, com uma produção de, respectivamente, 53.420, 40.408 e 23.744 toneladas (IBGE, 2009).

Tabela 6. Produção de castanha de caju no Brasil e por região geográfica do país entre os anos de 2000 e 2007.

| ANOS | BRASIL E REGIÃO GEOGRÁFICA EM 2007 (t) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | BRASIL | NORTE | NORDESTE | SUDESTE | CENTRO-OESTE | SUL |
| 2000 | 138.608 | 8.252 | 130.320 | 36 | - | - |
| 2001 | 124.073 | 2.991 | 121.046 | 36 | - | - |
| 2002 | 164.539 | 3.029 | 161.456 | 54 | - | - |
| 2003 | 183.094 | 3.068 | 179.856 | - | 170 | - |
| 2004 | 187.839 | 1.509 | 186.258 | - | 72 | - |
| 2005 | 152.751 | 1.799 | 150.679 | - | 273 | - |
| 2006 | 243.770 | 2.005 | 241.518 | - | 247 | - |
| 2007 | 140.675 | 2.178 | 138.200 | - | 297 | - |

Fonte: Adaptado do IBGE, 2009.

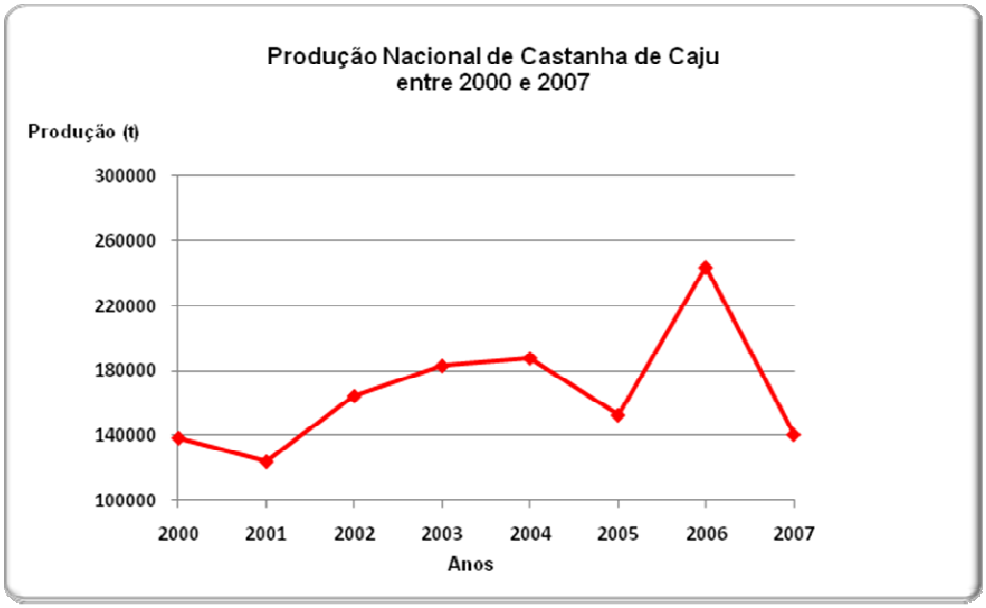


Figura 9. Evolução da produção nacional de castanha de caju entre os anos de 2000 e 2007.

Fonte: Adaptado de FAO, 2009.

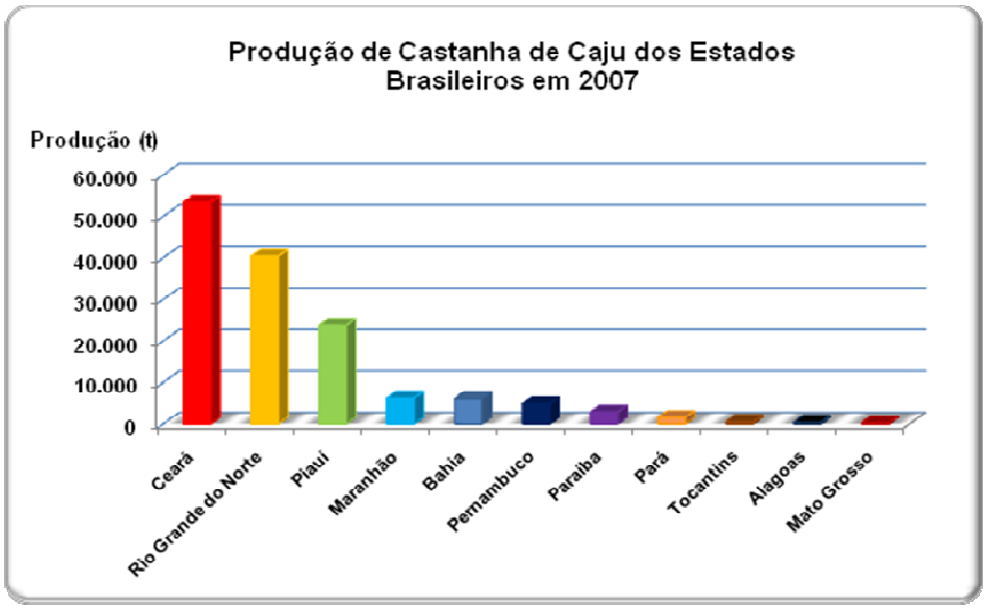


Figura 10. Produção de Castanha de Caju dos estados brasileiros em 2007.

Fonte: Adaptado do IBGE, 2009.

A Tabela 7 apresenta a evolução das exportações brasileira de castanha de caju (com e sem casca, secas e frescas) entre os anos de 2000 e 2008 com valor de US$ FOB 196.076.102 e peso líquido de exportação de 35.414.265 Kg em 2008.

Tabela 7. Exportações brasileiras de castanha de caju (com e sem casca, secas e frescas) entre os anos de 2000 e 2008.

| ANOS | US$ FOB | PESO LÍQUIDO (kg) |
|---|---|---|
| 2000 | 165.059.075 | 33.587.871 |
| 2001 | 112.251.125 | 29.356.397 |
| 2002 | 105.657.106 | 31.263.366 |
| 2003 | 143.770.469 | 41.570.990 |
| 2004 | 186.383.301 | 47.442.335 |
| 2005 | 187.132.746 | 41.856.655 |
| 2006 | 187.538.588 | 43.231.554 |
| 2007 | 225.197.671 | 51.556.776 |
| 2008 | 196.076.102 | 35.414.265 |

Fonte: ALICE-Web, 2009.

O parque industrial do agronegócio do caju no Brasil é composto de 12 empresas (8 no Ceará, 3 no Rio Grande do Norte e 1 no Piauí) e concentra-se na exportação da amêndoa de castanha de caju (ACC), com capacidade de processar até 360 mil toneladas/ano de castanha gerando 70 mil toneladas de amêndoas e 45 mil toneladas de LCC por ano (MAZZETTO *et al.*, 2009).

A Tabela 8 revela as exportações de Amêndoas de Castanha de Caju (ACC) realizadas pelo Ceará e pelo Brasil entre os anos de 2001 e 2008, onde

pode-se visualizar que o Ceará exportou 26.003.040 de um total de 35.410.246 toneladas de amêndoas de castanha de caju exportadas pelo Brasil em 2008.

Na Tabela 9 é possível observar as exportações realizadas pelo Ceará e pelo Brasil, assim como, os preços médios de LCC entre os anos de 2001 e 2008. No mercado internacional, o LCC é processado e revendido a preços elevados, para produção de resinas, polímeros, produtos de fricção e de revestimento. Por outro lado, os preços de LCC são variados e dependem exclusivamente da política adotada pelas multinacionais, oscilando a um valor médio irrisório e injusto frente a suas potencialidades.

Tabela 8. Exportação de Amêndoas de Castanha de Caju (ACC) realizadas pelo Ceará e pelo Brasil entre os anos de 2001 e 2008.

| **ANOS** | **CEARÁ** | | **BRASIL** | |
|---|---|---|---|---|
| | **US$ FOB** | **PESO LÍQUIDO (kg)** | **US$ FOB** | **PESO LÍQUIDO kg)** |
| 2001 | 87.919.755 | 23.199.238 | 112.251.250 | 29.356.397 |
| 2002 | 79.986.254 | 22.423.608 | 105.131.659 | 30.114.329 |
| 2003 | 109.947.173 | 31.725.401 | 143.759.914 | 41.568.892 |
| 2004 | 142.109.570 | 36.071.227 | 186.375.523 | 47.441.525 |
| 2005 | 136.506.184 | 30.500.787 | 187.126.443 | 41.856.059 |
| 2006 | 136.161.472 | 31.378.478 | 187.537.640 | 43.231.464 |
| 2007 | 180.001.278 | 40.877.697 | 225.194.990 | 51.556.489 |
| 2008 | 146.323.751 | 26.003.040 | 196.061.498 | 35.410.246 |

Fonte: SINDICAJU, 2009.

Tabela 9. Exportação de LCC realizadas pelo Ceará e pelo Brasil entre os anos de 2001 e 2008.

| ANOS | CEARÁ | | | BRASIL | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | US$ FOB | PESO LÍQUIDO (kg) | PREÇO MÉDIO (US$/kg) | US$ FOB | PESO LÍQUIDO (kg) | PREÇO MÉDIO (US$/kg) |
| 2001 | 4.851.105 | 19.508.083 | 0,25 | - | - | - |
| 2002 | 1.937.639 | 11.644.011 | 0,17 | 2.063.639 | 12.341.151 | 0,17 |
| 2003 | 2.271.726 | 14.809.548 | 0,15 | 2.795.985 | 18.147.840 | 0,15 |
| 2004 | 3.513.912 | 20.174.668 | 0,17 | 4.096.192 | 23.696.135 | 0,17 |
| 2005 | 5.149.064 | 34.176.817 | 0,15 | 5.566.157 | 35.986.847 | 0,15 |
| 2006 | 4.354.316 | 17.811.530 | 0,24 | 4.753.141 | 19.393.350 | 0,25 |
| 2007 | 4.036.675 | 16.545.504 | 0,25 | 4.803.619 | 19.464.904 | 0,25 |
| 2008 | 8.484.771 | 15.759.240 | 0,54 | 9.889.311 | 17.466.498 | 0,57 |

Fonte: SINDICAJU, 2009.

### *5.3. Composição*

O LCC é uma fonte de ocorrência natural de fenóis, sendo considerada a melhor e a que apresenta menor custo (KUMAR *et al.*,2009). O LCC é um líquido viscoso, castanho-escuro, acre, cáustico e vesicante. É composto, principalmente, de cardanol, ácido anacárdico e 2-metil-cardanol (Figura 11), compostos fenólicos apresentando cadeia alifática de 15 átomos de carbono na posição meta em relação à hidroxila (MOTHÉ & MILFONT, 1994; MWAIKAMBO & ANSEL, 2001).

Os dois componentes principais do LCC, ácido anacárdico (90%) e cardanol (10%) foram isolados por Stadeler em 1847 (MOTHÉ *et al.*, 2007). Entretanto, essa composição fenólica pode variar de acordo com a origem e com o processo de extração empregado. Com processo de extração em temperatura próxima à ambiente ocorre pouca alteração dos constituintes. Porém, durante o processo industrial de extração que é realizado em temperaturas em torno de 180

e 200ºC, ocorre a descarboxilação do ácido anacárdico, convertendo-se em cardanol (Figura 12). As Tabelas 10 e 11 apresentam, respectivamente, a composição do LCC obtido por diferentes processos e de acordo com diferentes origens (MOTHÉ *et al.*, 2007).

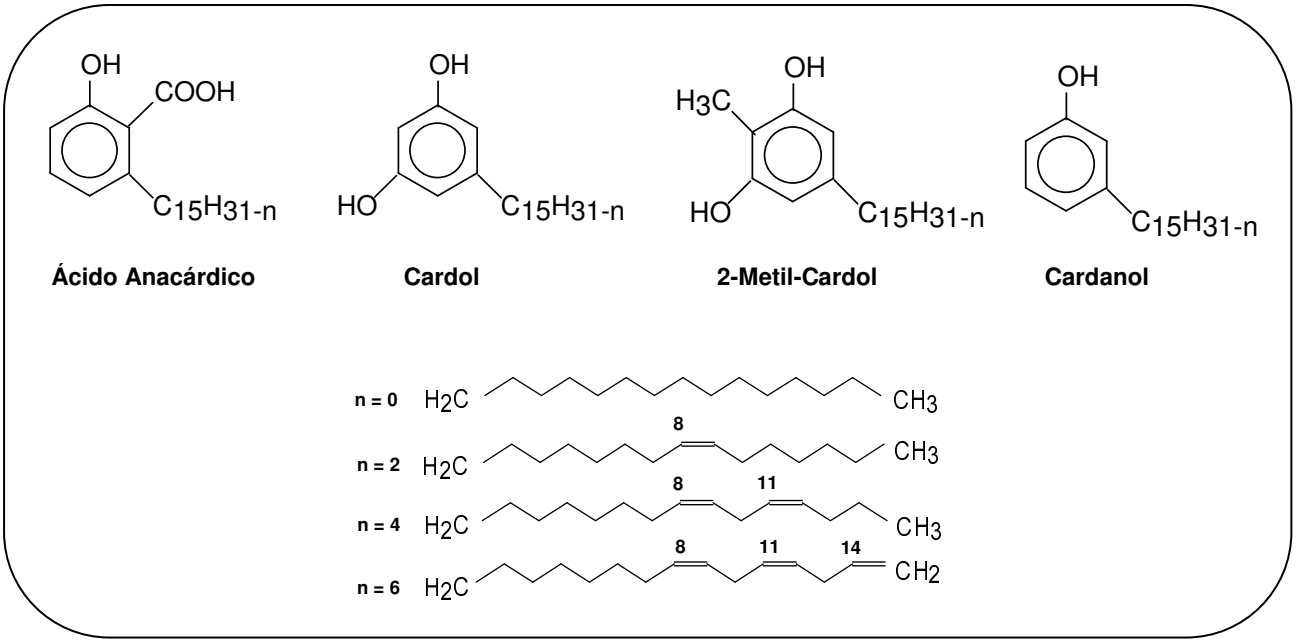


Figura 11. Estrutura química dos principais componentes fenólicos do LCC.

Fonte: MOTHÉ *et al.*, 2007.

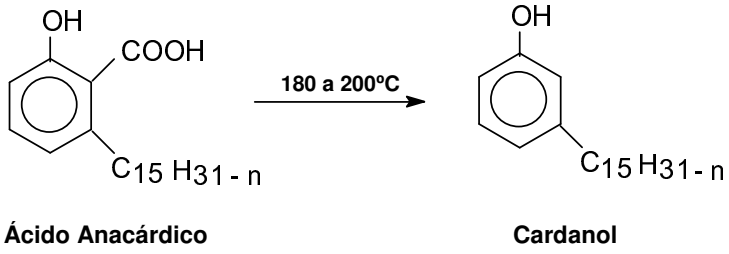


Figura 12. Descarboxilação do Ácido Anacárdico causado pelo processo industrial.

Fonte: MOTHÉ *et al.*, 2007.

Tabela 10. Composição do LCC obtido por diferentes processos.

| COMPONENTES FENÓLICOS | BAIXA TEMPERATURA | ALTA TEMPERATURA |
|---|---|---|
| Ácido Anacárdico | 71,70% | 1,09% |
| Cardol | 18,80% | 18,20% |
| Cardanol | 4,70% | 67,82% |
| 2-Metil-Cardol | 2,70% | 3,32% |
| Não Identificados | 2,20% | 3,23% |
| Material Polimerizado | - | 7,38% |

Fonte: MOTHÉ *et al.*, 2007.

Tabela 11. Composição do LCC de acordo com diferentes origens.

| PAÍSES | PORCENTAGEM DOS COMPONENTES (%) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ÁCIDO ANACÁRDICO | CARDOL | CARDANOL | 2-METIL-CARDOL |
| Brasil | 77,43% | 18,17% | 2,09% | 2,30% |
| Moçambique | 76,47% | 15,69% | 6,01% | 1,83% |
| Nigéria | 76,46% | 19,73% | 1,21% | 2,61% |
| Quênia | 75,72% | 19,34% | 2,36% | 2,58% |
| Tanzânia | 74,06% | 15,03% | 9,17% | 1,74% |

Fonte: MOTHÉ *et al.*, 2007.

### *5.4. Processo de Extração*

A industrialização de produtos do caju visa, basicamente, o aproveitamento da amêndoa da castanha, do pedúnculo e em menor escala, a extração do LCC. Atualmente, várias fábricas industrializam produtos a partir do caju, como por exemplo, a castanha de caju, bebidas, doces, mas apenas a minoria realiza o aproveitamento integral do caju.

No Brasil, coexistem atualmente dois tipos de processo de beneficiamento: o processo tradicional semi-mecanizado e o mecanizado com tecnologia desenvolvida a partir do processo Oltremare, como mostra a Figura 13 (MOTHÉ & MILFONT, 1994).

No processo semi-mecanizado, a castanha é cortada em máquina manual, após a autoclavagem com vapor, liberando a amêndoa. As cascas removidas nessa etapa são prensadas para extração do LCC e queimadas como combustível de caldeira, contendo ainda grande quantidade de LCC residual. A amêndoa é submetida à remoção mecânica da película, seguida de acabamento e classificação manuais (MOTHÉ *at al.*, 2007).

O processo Oltremare é feito de acordo com as seguintes etapas:

- *Limpeza das castanhas*: Feita em peneiras vibratórias;

- *Calibragem*: Classificação por tamanho;

- *Umidificação*: Imersão em água para umidificação até o teor ótimo de 11 a 12%;

- *Cozimento*: A retirada do LCC da casca pode se processar pela fritura da castanha em um banho de LCC quente (180 - 200°C) para a retirada da maior parte do líquido contido na estrutura alveolar da casca, com o tempo de exposição ao aquecimento de dois minutos. A casca é submetida a um aquecimento com vapor até uma temperatura de 80 °C. Depois do

aquecimento, a casca é submetida à prensagem, obtendo-se, na operação, o LCC e uma torta com teor residual de LCC, que é extraído por solventes;

- *Tratamento*: Consiste na adição de reagentes, tais como sulfatos de alquila e ácido sulfúrico, que têm duas funções importantes: precipitar os sais minerais presentes e diminuir a atividade vesicante, tornando o LCC menos irritante à pele.

- *Filtração*: O LCC é filtrado, para a retirada de impurezas através de filtro-prensa.

- *Armazenagem*: Após a filtração, o LCC é armazenado em tambores de 200 litros ou em tanques metálicos com capacidade variada.

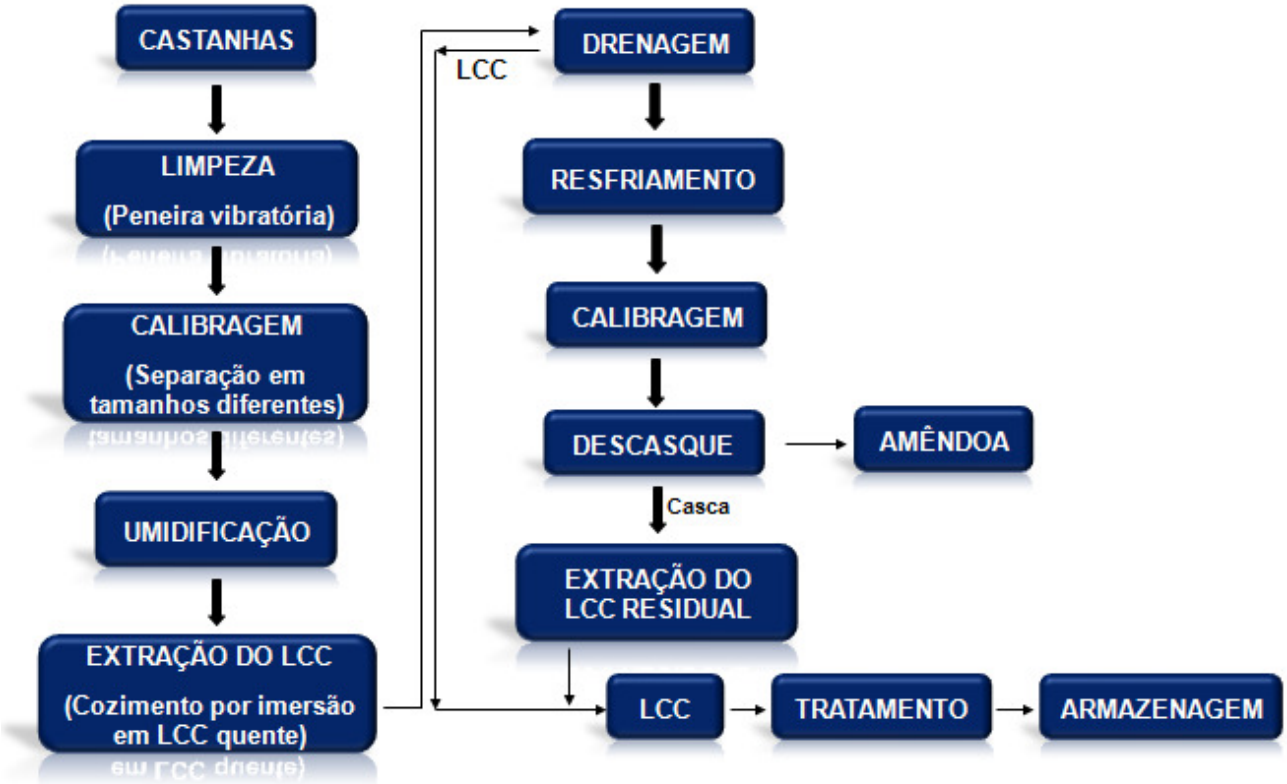


Figura 13. Diagrama de blocos do processo de extração do LCC a partir de castanha de caju.

Fonte: MOTHÉ *et al.*, 2007.

### *5.5. Aplicações*

Devido a sua natureza química, o LCC pode participar de inúmeras reações para a obtenção de uma grande variedade de produtos. Matéria-prima renovável e de baixo custo, pode substituir o fenol em muitas aplicações com resultados equivalentes ou melhores (LUBI & THACHIL, 2000; VIEIRA & MOTHÉ, 2008).

A principal aplicação do LCC é na produção de materiais poliméricos e resinas, devido a sua potencialidade em substituir derivados de petróleo. As principais aplicações desses polímeros obtidos a partir do LCC são o uso em resinas de troca iônica, tintas anticorrosivas, materiais com resistência a água, retardante de chama, revestimentos em superfícies, em materiais de atrito e em modificação de borrachas (MAZZETTO *et al*., 2009).

Possui diversas aplicações na química fina, de acordo com a funcionalização dos produtos isolados, tais como o cardanol (principal derivado do LCC) que pode ser utilizado na produção de aditivos, surfactantes, fármacos, pesticidas, além de outras (MAZZETTO *et al*., 2009).

Estudos de Narasimhan *et al*. (2008) demonstram a eficácia do ácido anacárdico como conservante utilizado em alimentos. Esse derivado do LCC, atua como um conservante natural por possuir propriedade antimicrobiana que protege os alimentos contra a contaminação por micro-organismos. Portanto, o ácido anacárdico, oriundo de fonte natural, possui potencial para ser utilizado como uma alternativa segura para a substituição de conservantes sintéticos.

Paramashivappa *et al*. (2001) citam outras propriedades do ácido anacárdico, tais como, inibição de enzimas, ação antitumoral e antiacne. O LCC ou extratos da casca da castanha de caju possuem substâncias com ação larvicida, moluscicida, atividade antifúngica e antibacteriana (SANTOS & MAGALHÃES, 1999; CARDOLITE, 2002; CARIOCA *et al*., 2008; LOMONACO *et al*., 2009).

Substâncias derivadas do LCC (ácido anacárdico e cardanol) foram avaliadas quanto ao potencial de ação na morte de linhagens de células tumorais e por apresentam viabilidade para serem aplicadas no tratamento contra o câncer de mama e de boca (VASCONCELOS, 2008; LOPES *et al*., 2008).

A utilização de matéria-prima abundante e de baixo custo no desenvolvimento de um novo fármaco a partir do LCC tornaria o tratamento contra o câncer mais acessível, principalmente, para a população de baixa renda, que depende da rede pública para aquisição de remédios de alto custo. Um medicamento contra tumor de mama, por exemplo, aprovado recentemente para comercialização no Brasil, custa cerca de R$ 4.500,00, valor correspondente a uma caixa para 14 dias de tratamento (VASCONCELOS, 2008).

O LCC pode ser utilizado como matéria-prima para a síntese de lasiodiplodina, substância já conhecida por atuar contra leucemia (câncer no sangue). Além desta utilidade, outras substâncias estão sendo estudadas para o desenvolvimento de filtro solar e para obtenção de um análogo do ácido salicílico, substância da qual é feita a aspirina (CAPOBIANCO, 2008).

O LCC possui ampla utilização como aditivos para modificação de borrachas, combustíveis, polímeros, tintas e asfaltenos (componente da fração asfáltica).

Menon *et al*. (2002) relatam o efeito plastificante gerado na borracha natural com a utilização do LCC e resina de LCC-formaldeído. Verificou-se melhor processabilidade e elevação das propriedades físico-mecânicas quando comparado com borracha natural não modificada.

A conversão do cardanol hidrogenado (oriundo do LCC) em compostos com características antioxidantes foi realizada por Dantas *et al*. (2002) com a finalidade de promover a estabilização de combustíveis. Os antioxidantes diminuem ou evitam a oxidação, reação que resulta em formação de goma que promove a obstrução do filtro e deposição nas velas diminuindo a vida útil dos veículos (LOPES, 2002; KUMAR *et al*., 2006; RIOS, 2007). Resultados demonstraram que aditivos derivados do cardanol apresentaram desempenho semelhante ao obtido com o parafenilenodiamina, estabilizante comercialmente utilizado (LOPES *et al*., 2008; SILVA & MATOS, 2009).

Segundo Souza Junior e colaboradores (2006) uma mistura de polianilina (Pani) dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) utilizada como aditivo condutor no copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS), foi preparada na presença de plastificantes, tais como dioctilftalato (DOP) e o LCC. Os autores verificaram que a presença do LCC gerou uma diminuição da resistividade elétrica, enquanto que o DOP resultou em um aumento dessa propriedade. A eficiência do LCC pode estar relacionada com a alteração da conformação molecular das cadeias do polímero condutor. Adicionalmente, o LCC contribui para a formação de uma morfologia do tipo contínua com geração de precursores de maior extensão. Em outro estudo, Souza Junior *et al*. (2007) confirmam a eficiência do LCC como plastificante e ainda citam sua utilização como estabilizante de dispersões líquido-líquido.

A resistência ao calor de tintas betuminosas pode ser elevada, quando adiciona-se resina de LCC e seu uso pode contribuir para a redução do custo de produção das tintas betuminosas. A natureza química estável desse polímero, seu elevado grau de insaturação e hidrofobicidade inerente são características que fazem desse polímero um componente muito apropriado para aplicações em revestimentos de superfícies (KURIAKOSE & MANJOORAN, 2001).

Moreira *et al*. (1998) comprovaram a capacidade do cardanol (derivado do LCC) de efetuar a estabilização de asfaltenos, já que apresentam desempenho comparáveis ao do p-n-nonilfenol, composto com ação estabilizante reconhecida. Segundo os autores, o LCC pode ser utilizado como estabilizante de asfalteno com uma grande vantagem econômica sobre o p-n-nonilfenol, visto que é um produto de fonte vegetal renovável, com custo de produção cerca de sete vezes menor em relação ao fenol de origem petroquímica.

Outra aplicação do LCC e resinas à base de LCC é a utilização como matriz em compósitos verificados em materiais esportivos, nas indústrias automobilísticas, náutica e aeroespacial (ESMERALDO, 2006). Esses materiais podem, adicionalmente, ser empregados como aglomerantes de fibras de madeira, materiais lignocelulósicos, papéis, tecidos etc., apresentando uma série de características gerais que atendem as necessidades do mercado atual,

gerando interesse no sentido da obtenção de novos caminhos para aplicação de materiais estruturais, dentre eles os compósitos (MWAIKAMBO & ANSELL, 2003).

O LCC e resinas obtidas do LCC apresentam maior flexibilidade do que as produzidas com fenóis petroquímicos devido ao efeito de plastificação interna proveniente da cadeia lateral e, portanto, melhor processabilidade. Além disso, a cadeia lateral dá natureza hidrofóbica ao polímero, aumentando sua repelência à água tornando o material mais resistente ao intemperismo e à ação de óleos minerais, ácidos e bases, com baixo índice de desgaste (ESMERALDO, 2006).

As resinas derivadas do LCC são amplamente empregadas nas áreas de materiais de fricção, automóveis, revestimentos de superfície, adesivos, laminados, compostos de borracha, além de outras aplicações. A maior utilização do LCC como monômero para produção de polímeros pode ser uma proposta promissora tendo em vista seu baixo custo, disponibilidade abundante e ser oriundo de fonte renovável (LUBI & THACHIL, 2000; LOPES, 2002).

Amaral e Mothé (2004) analisaram o comportamento térmico de misturas de resina de LCC e resina poliéster comercial, além de avaliar sua aplicabilidade como um novo tipo de revestimento para aplicação em cerâmicos. Resultados de Análise Térmica obtidos por Termogravimetria comprovaram o aumento da estabilidade térmica após o processo de cura da mistura. As autoras também elaboraram um estudo da cinética de decomposição não isotérmica, através da utilização dos modelos de Friedman e Osawa – Flynn – Wall. A obtenção de valor intermediário de energia de ativação para mistura em relação a valores de energia de ativação para as resinas isoladas indicou a compatibilidade entre a resina fenólica de LCC e a de poliéster. A compatibilidade entre as resinas e a elevada estabilidade térmica apresentada após o processo de cura revelam uma alternativa promissora para revestimento de materiais cerâmicos.

# CAPÍTULO 6
# PLASMA

# *6. PLASMA*

## *6.1. Definição*

O Plasma pode ser definido como um gás contendo espécies ionizadas e neutras, elétrons, íons positivos e negativos, radicais, átomos e moléculas (DENES e MANOLACHE, 2004).

A identificação desse fenômeno foi realizada por William Crookes, em 1879. Contudo, a palavra plasma foi aplicada pela primeira vez por Tonks e Langmuir, em 1929, para definir a região do interior de um gás ionizado incandescente produzido por descarga elétrica em um tubo. A palavra plasma tem origem no grego e significa algo moldado. Descreve uma ampla variedade de substâncias macroscopicamente neutras interagindo com muitos elétrons livres, átomos ou moléculas ionizadas, que exibem comportamento coletivo devido às forças de Coulomb de longo alcance (BITTENCOURT, 2004).

No entanto, nem todos os meios contendo partículas carregadas podem ser classificados como plasma. Para uma interação de partículas neutras e carregadas apresentarem o comportamento de plasma certas condições ou critérios devem ser atendidos (BITTENCOURT, 2004).

Para a formação de plasma é necessário, primeiramente, que a concentração de partículas carregadas seja suficientemente alta, a uma determinada temperatura, tal que a força de Coulomb de longo alcance atue. Posteriormente, a concentração de partículas carregadas seja suficientemente baixa para que o efeito total das forças devido a partículas vizinhas seja pequeno em relação ao efeito total das forças de Coulomb exercidas por muitas partículas distantes. E, finalmente, a concentração de partículas neutras seja suficientemente baixa, tal que, o tempo médio de colisão entre partículas carregadas e neutras seja grande em relação a um tempo característico coletivo. A primeira condição garante a neutralidade praticamente completa das cargas e as duas últimas condições garantem que os efeitos coletivos ocorram (CHIAN & REUSCH, 1979).

De um ponto de vista científico, a matéria pode ser classificada em quatro estados, tais como, sólido, líquido, gasoso e plasma. A distinção básica entre esses estados está na diferença entre a força das ligações que mantêm as partículas constituintes unidas (BITTENCOURT, 2004). A Figura 14 mostra como a matéria pode mudar de um estado para outro à medida que se fornece energia à mesma.

O termo quarto estado da matéria surge da concepção de que a adição de energia produz a transição de fase elevando a matéria de um estado a outro estado superior. Assim, quando adicionado-se energia de ionização a uma matéria gasosa, esta é transformada no estado de plasma (CHIAN & REUSCH, 1979).

O plasma pode ser produzido pelo aumento da temperatura de uma substância até que uma ionização razoavelmente alta seja obtida ou utilizando processos de ionização com o aumento do grau de ionização acima do valor do equilíbrio térmico (BITTENCOURT, 2004). A ionização é gerada pela perda de elétrons do átomo. O estado ionizado é sustentada devido as colisões entre átomos do gás serem suficientemente intensas para que os elétrons sejam arrancados dos mesmos, pelo fato dos elétrons removidos raramente encontrarem um íon com o qual possam se recombinar e devido ao gás estar sujeito a fontes externas de energia, tais como campos elétricos intensos ou radiações capazes de arrancar os elétrons dos átomos (BITTENCOURT, 2004; INPE, 2009).

Figura 14. Diagrama de blocos com a mudança de estado da matéria devido à adição de energia.

Fonte: Adaptado de www.tecnologiacomciencia.ufrgs.com.br, 2009.

### *6.2. Ocorrências na Natureza*

O sol, estrela mais próxima do planeta Terra, é um fenômeno de plasma. As estrelas produzem sua própria energia pela fusão nuclear de átomos leves. A fusão do hidrogênio, por exemplo, mantém o Sol brilhante fornecendo energia por bilhões de anos. A alta temperatura do seu interior e as consequentes reações termonucleares mantém o sol em estado gasoso. Não existe uma fronteira nítida da superfície do sol. Sua parte visível é conhecida como a atmosfera solar, que é dividida em três regiões ou camadas, fotosfera, cromosfera e por último, circundando a cromosfera há um plasma tênue quente (Figura 15), estendendo-se por milhões de quilômetros para o espaço, chamada de corona (BITTENCOURT, 2004).

O Vento solar ou fluido ionizado, constantemente ejetado pelo sol e descargas elétricas atmosféricas, também podem ser citados como exemplos de ocorrências de plasma natural (FELIPINI, 2005).

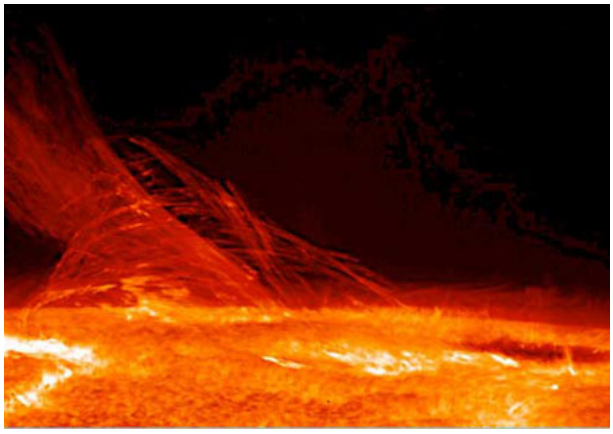

Figura 15. Foto do Plasma Solar.

Fonte: www.fuches.wordpress.com, 2009.

A Ionosfera, camada da atmosfera da Terra localizada entre a mesosfera e a exosfera, é uma região ionizada, situa-se entre 60 Km e 400 Km de altitude. Nesta região existe grande quantidade de íons gerados por influência da radiação solar, de partículas cósmicas e solares de alta energia incidentes sobre o Sistema Solar. Um interessante fenômeno que ocorre nas regiões polares da ionosfera é a aurora polar (Figura 16). É constituída por radiação eletromagnética emitida pelas espécies atmosféricas e induzida por partículas energéticas de origem solar e cósmica, que penetram na atmosfera ao longo das linhas do campo geomagnético perto dos pólos (BITTENCOURT, 2004).

Figura 16. Foto da Aurora Polar.

Fonte: www-istp.gsfc.nasa.gov/Education/Ielect.html, 2009.

Conforme Bittencourt (2004), além do sistema solar é possível encontrar uma grande variedade de plasmas naturais nas estrelas, espaço interestelar, galáxias e espaço intergaláctico. Existe ainda uma variedade de fenômenos de grande importância cosmológica e astrofísica, incluindo ondas de choque interestelar de explosões, variações rápidas de raios-X dos fluxos de nêutrons com densidades de núcleos atômicos e os fenômenos de plasma em torno de regiões conhecidas como “buracos negros”.

### *6.3. Tipos de Plasmas*

Os plasmas podem ser divididos em duas categorias principais:

- *Plasmas Térmicos* (plasmas em equilíbrio termodinâmico): são caracterizados por temperaturas muito elevadas de elétrons e partículas pesadas, carregadas e neutras, e estão perto de níveis máximos de ionização (100%). Os plasmas térmicos incluem arcos elétricos, jatos de motores de foguete de plasma, plasmas gerados por reação termonuclear, entre outros.

- *Plasmas Frios* (plasmas sem equilíbrio termodinâmico): são compostos de partículas em baixa temperatura (moléculas, espécies carregadas e átomos) e elétrons em temperaturas relativamente altas e estão associados a baixos níveis de ionização ($10^{-4}$ a 10%). Os plasmas frios incluem corrente contínua de baixa pressão, descargas de radiofreqüência e descargas fluorescentes (neon) de tubos de iluminação. As descargas corona também são identificadas como plasmas frios. São tipicamente usados para aplicação onde o calor não é desejado, como para ablação ou deposição de filmes finos (DENES & MANOLACHE, 2004).

O equilíbrio térmico no plasma implica que a temperatura de todas as espécies (elétrons, íons, espécies neutro) seja a mesma. Por outro lado, plasma sem equilíbrio térmico significa que as temperaturas das diferentes espécies de plasma não são as mesmas, mais precisamente, que os elétrons são caracterizados por temperaturas muito mais elevadas do que as partículas pesadas, tais como, íons, átomos, moléculas (BOGAERTS *et al.*, 2002).

### *6.4. Parâmetros utilizados no Tratamento por Plasma de Materiais Poliméricos*

#### *6.4.1. Fontes de Energia*

Os plasmas são usualmente excitados e sustentados por fontes de corrente contínua, microondas (2,45 GHz) ou radiofrequência (13,56 MHz) aplicadas ao gás (VILANI, 2006; www.plasma.inpe.br, 2009).

Conforme Vilani (2006), a descarga de corrente contínua, é produzida aplicando-se uma tensão contínua entre dois condutores, catodo e anodo, conectados à fonte de energia de alta impedância e inseridos dentro de um gás de baixa pressão ($1,33x10^{-3}$ a $1,33x10^{3}$ Pa).

As fontes de microondas de alta potência devem satisfazer condições estritas para serem aplicadas nos mais diversos ramos de pesquisa, tais como, aquecimento de plasmas termonucleares, tratamento de materiais, processos químicos envolvendo plasmas, aplicações em radar e aceleração de partículas. A capacidade de produção de potência é da ordem de megawatt, em freqüências de até 140 GHz, o que representa uma grande conquista tecnológica em aplicações de alta potência (www.plasma.inpe.br, 2009).

A frequência, geralmente, utilizada para voltagens alternadas é de radiofrequência de 1 kHz a 103 MHz, com valor mais comum de 13,56 MHz. Esta descarga é caracterizada pelo baixo grau de ionização e, quando operada em sistema de alta pressão (1 a 10 Pa), é considerada plasma de não-equilíbrio térmico e é chamada de descarga luminescente (BOGAERTS *et al.*, 2002). A geração de plasma por radiofreqüência é a mais utilizada por possuir vantagens, tais como, alta eficiência de ionização, podendo ser mantidos a baixas pressões e com maior controle do processo evitando danos à superfície de substratos sensíveis (BESSELER, 2008).

### *6.4.2. Tipos de Gases*

A fonte de gases precursores são normalmente gases em cilindros de alta pressão ou líquidos com pressões de vapor suficientemente altas. Dependendo da natureza do gás utilizado no tratamento de superfícies poliméricas diferentes processos podem ocorrer.

O processo de tratamento da superfície dos polímeros com gases não polimerizáveis, tais como, $N_2$, $NH_3$, $H_2$, $H_2O$, $CO_2$ e gases nobres, baseia-se na interação de espécies do plasma com a superfície. O bombardeamento de superfícies poliméricas com partículas energéticas quebra as ligações covalentes na superfície do polímero levando a formação de radicais superficiais. Estes radicais reagem com as espécies ativas do plasma para formar vários grupos funcionais químicos ativos na superfície do substrato.

Gases polimerizáveis, tais como, $CH_4$, $C_2H_6$, $C_2F_6$, e $C_3F_6$ ou outros compostos orgânicos são usados no processo de modificação superficial do polímero por plasma para deposição ou enxerto. A dissociação dos monômeros precursores no plasma cria vários fragmentos ativos, como os elétrons, íons, radicais e moléculas, que reagem para formar um filme na superfície do substrato, tornando as propriedades superficiais diferentes das propriedades do polímero (VILANI, 2006; SRIDHARAN *et al.*, 2004).

Gases eletronegativos, como, $SF_6$ e $Cl_2$ induzem a reações de superfície entre espécies do plasma e da superfície do substrato polimérico, gerando a formação de grupos funcionais e o aumento da densidade de ligações cruzadas ou tridimensionais, resultando em uma estrutura reticulada (MORAIS *et al.*, 2006).

### *6.4.3. Tipos de Reatores*

Os tipos de reatores são classificados em dois grupos:

- *Reatores do tipo Campânula:* são reatores contendo eletrodos de placas de metal paralelas que são principalmente usados em descargas de corrente alternada e radiofrequência ou para descargas de corrente contínua para deposição de filmes finos. Na maioria dos casos os filmes poliméricos são depositados em substratos colocados em eletrodos.

- *Reatores do tipo Tubular:* são reatores com os eletrodos na forma de anéis externos ou um espiral externo para a excitação da descarga. A bobina é acoplada a fonte de radiofrequência através do gerador de impedância e

desta forma o sistema é chamado de indutivamente acoplado. Estes reatores são chamados de *reatores sem eletrodos* (VILANI, 2006).

### *6.5. Aplicações do Plasma*

A tecnologia do plasma oferece uma ampla variedade de tratamentos dos materiais a fim de oferecer características especiais às superfícies. Possui aplicações industriais, como por exemplo, modificação de superfície, iluminação, laser, entre outros. Entretanto, seu emprego estendendo-se a áreas da ciência da vida, relacionadas a questões ambientais e biomédicas (BOGAERTS *et al.*, 2002; BONIZZONI & VASSALLO, 2002).

Bogaerts e colaboradores (2002) sugeriram a seguinte classificação das aplicações que podem ser realizadas a partir do plasma:

1. ***Geração de Plasma Radiante para Laser, Propulsores de Plasma e Sistemas de Propulsão de Foguetes***

Laser de plasma é produzido por um plasma parcialmente ionizado contendo partículas carregadas (TSE *et al.*, 2000). Na medicina é utilizado em cirurgias proctológica, oculares e renais. Já na indústria metalúrgica e de materiais pode ser aplicado em corte de chapas de aço proporcionando melhor aproveitamento da chapa, excelente acabamento, economia e qualidade. Esse processo ocorre com a utilização de software para aproveitamento de chapas, minimizando a quantidade de sucata, o que consequentemente, reduz o custo de fabricação das peças.

Com o desenvolvimento de propulsores eletrostáticos (ou iônicos) é possível a colocação em órbita de veículos e sondas espaciais, além de promover o controle de altitude dos mesmos. Possui a vantagem de reduzir o consumo de combustível propelente e, podendo até, estender o tempo de vida dos satélites pelo controle do potencial eletrostático da espaçonave. Em propulsores

convencionais a velocidade de escape é limitada pela velocidade de propagação da chama na reação química. Nos propulsores eletrostáticos as partículas carregadas atingem velocidades de escape elevadas devido a aceleração por lentes eletrostáticas. Sendo assim, o consumo reduzido da massa de combustível permite aumentar a carga útil em uma determinada missão. Também possui aplicações como fonte de energia térmica em processos como soldas por arco, aspersão por plasma, fabricação de cerâmicas especiais, sinterização por plasma e tratamento térmico (www.plasma.inpe.br, 2009).

## 2. *Geração de Luz para Lâmpadas, Displays de Plasma ou Laser*

As aplicações de lâmpadas fluorescentes estão difundidas tanto para uso doméstico, passando pelo laboratorial, chegando ao uso industrial. São largamente utilizadas sem cobertura de fósforo para equipamentos de esterilização por ultravioleta. Cabe ressaltar que após sua vida util, as lâmpadas não devem ser utilizadas para outros fins, pois os gás armazenado no seu interior é muito prejudicial ao meio ambiente. Quando quebrada o vapor de mécurio pode contaminar e causar danos a atmosfera.

Ao contrário das lâmpadas de filamento, possui grande eficiência por emitir mais energia eletromagnética em forma de luz do que na forma de calor (http://pt.wikipedia.org/wiki/L%C3%A2mpada_fluorescente, 2009).

Até a alguns anos atrás, o mercado de aparelhos de televisão foi dominado por modelos volumosos com tubo de raios catódicos. No entanto, sempre houve o interesse por alternativas mais elegantes. Recentemente, duas tecnologias alternativas de exibição de imagem surgiram em escala industrial oferecendo a possibilidade de maior porte, mais leve e com monitores de tela plana. Ambos são baseados em emissões de gases de pequeno porte, as micro descargas. A mais conhecida é a tecnologia de tela plana de plasma, utilizando micro descargas para gerar a luz do visor. E a outra tecnologia é o display de cristal líquido (LCD),

onde micro descargas atuam como interruptores elétricos (BOGAERTS *et al.*, 2002).

A tela de plasma é um dispositivo baseado na tecnologia de painéis de plasma (PDP, Plasma Display Panel), que foi aprimorada na última década para o mercado da televisão de alta definição (HDTV). O funcionamento baseia-se na ionização de gases nobres (plasma) contidos em minúsculas células revestidas por fósforo. São painéis finos, de volume bastante reduzido em comparação aos monitores de tubo e retroprojeção com área de tela equivalente (http://pt.wikipedia.org/wiki/lcd, 2009).

## *3. Modificação da Superfície Polimérica e Aplicações Ambientais*

O desenvolvimento da tecnologia do plasma tem fundamental importância nas indústrias de eletrônica, aeroespacial, metalúrgica, biomédica, automotiva e em tratamento de resíduos e detritos. Diversas aplicações do plasma têm se tornado cada vez mais importantes por reduzir, em muitos casos, a produção de resíduos e o consumo de energia em vários processos industriais.

Na indústria eletrônica, o plasma é utilizado em retificadores de mercúrio e chaves a arco para transmissão e controle de eletricidade (www.plasma.inpe.br, 2009). Assim como, na fabricação de sistemas de circuito integrado (BOGAERTS *et al.*, 2002).

O tratamento por plasma de interesse nessa dissertação é o plasma frio para modificação da superfície polimérica com o intuito de promover a cura da resina à base de LCC. Os plasmas frios podem ser utilizados para modificações de superfície de materiais poliméricos, que vão desde simples mudanças topográficas para a criação de uma superfície química específica até revestimentos que são radicalmente diferentes em relação ao material original (BONIZZONI & VASSALLO, 2002).

O processamento de superfícies poliméricas por plasma pode ser realizado com descarga de gases de efeito adequado de baixa pressão por radiofreqüência. (VILANI, 2006). As espécies do plasma gerado são capazes de induzir mudanças físicas e químicas na superfície do polímero por meio de diferentes processos, tais como:

- *Deposição Química a Vapor assistida por Plasma*

Os processos de deposição por plasma podem ser divididos em Deposição Física a Vapor (PVD , Physical Vapor Deposition) e Deposição Química a Vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition).

O processo de polimerização por plasma ocorre de forma distinta da polimerização convencional. Neste último, o monômero precisa possuir funcionalidade igual ou superior a dois (VIANA *et al.*, 2002). Diferentemente na polimerização por plasma, onde essa condição não precisa ser atendida. Considerando que a polimerização convencional é baseada em processos moleculares nos quais rearranjos dos átomos dentro do monômero ocorrem raramente, a polimerização por plasma é essencialmente um processo atômico. Polímeros formados pela polimerização por plasma são, na maioria dos casos, bastante ramificados com alto número de ligações (BOGAERTS *et al.*, 2002).

Algumas características da polimerização por plasma são inerentes a esse processo, tais como, em alguns casos ausência de traços regulares da estrutura do monômero que originou o polímero, as propriedades dos polímeros resultantes da polimerização são determinadas por parâmetros do plasma e não pelo monômero de origem e, por fim, os monômeros usados para polimerização por plasma não apresentam necessariamente grupos funcionais, como duplas ligações, por exemplo (VIANA *et al.*, 2002).

A Polimerização por plasma ocorre através de várias etapas de reação. Na fase de iniciação, os radicais livres e os átomos são produzidos por colisões de elétrons e íons com moléculas de monômero, ou por dissociação dos monômeros adsorvida na superfície da amostra. O próximo passo, ou seja, a propagação da

reação é a formação da nova cadeia polimérica. Isso pode ocorrer tanto na fase gasosa (adicionando átomos ou radicais em outros radicais ou moléculas) como sobre o polímero através de filme depositado (por interações de superfície com os radicais livres, quer em fase gasosa ou em monômeros adsorvido) (BOGAERTS *et al.*, 2002).

A técnica de deposição de filmes finos pode levar a obtenção de um produto final com propriedade de superfície otimizadas sem alterar as propriedades de volumes do material. As vantagens apresentadas por esse processo são a variedade de substâncias químicas voláteis que podem ser utilizadas como monômeros, em pequenas quantidades e a necessidade de apenas uma etapa para finalizar o processo (VIANA *et al.*, 2002).

Costa e colaboradores (2008) caracterizaram filmes de poliéster modificados por plasma a baixa pressão com atmosfera gasosa de oxigênio. Os autores concluíram que a modificação por plasma se mostrou eficiente no incremento da tensão superficial e da molhabilidade dos filmes de poliéster analisados. A molhabilidade é a tendência de uma substância a espalhar-se sobre uma superfície e é medida pelo ângulo de contato entre o líquido e a superfície. Quanto menor o ângulo de contato, maior é a facilidade do líquido em se espalhar na superfície e, portanto, maior é a energia superficial do substrato (COLTRO & ALVES, 2001).

A polimerização por plasma de um sistema de pintura composta de camadas de epóxi e poliuretano, respectivamente, utilizando como monômeros hexametildissiloxano (HMDS) e pirrol aplicado em aço carbono foram estudados por Viana *et al.* (2002).

As superfícies de polímeros também podem ser funcionalizadas por plasma, pela técnica de grafting (enxerto), que é uma combinação de ativação por plasma e da química convencional. O processo está baseado na exposição do substrato a um plasma de um gás inerte (geralmente Argônio ou Hélio) para ativação da superfície do polímero com formação de radicais. Após a ativação por plasma, a superfície do polímero entra em contato com monômero insaturado para ocorrer o enxerto de uma camada de polímero na superfície ativada.

As espécies ativas do plasma atacam a superfície do polímero podendo causar a incorporação de grupos hidrofílicos, tais como, carbonilas, carboxilas, hidroxilas e aminoácidos (BOGAERTS *et al.*, 2002).

- *Formação de Ligações Cruzadas*

Conforme Carrino *et al.*, (2002) a interação entre uma superfície polimérica e um fluxo de plasma frio por radiofrequência pode gerar a formação de ligações cruzadas devido a interação de dois ou mais radicais estabelecendo ligações covalentes.

O bombardeio e a radiação emitida por partículas do plasma fazem com que ocorra a quebra de macromoléculas e simultânea geração de radicais livres. Desta forma, uma camada de material polimérico reticulado é formada rapidamente. Ou seja, ocorre rompimento e rearranjo de ligações podendo levar a formação de ligações cruzadas. Então, o efeito gerado pelo plasma é a incorporação de espécies químicas e reticulação por transferência de energia.

A utilização de gases eletronegativos, como, $SF_6$ e $Cl_2$ induzem a reações superficiais entre espécies do plasma e da superfície do substrato polimérico, levando ao aumento da formação de ligações cruzadas ou tridimensionais, resultando em uma estrutura reticulada (MOTHÉ *et al.*, 2008; VIEIRA, *et al.*, 2008; MORAIS *et al.*, 2006).

- *Implantação Iônica por Imersão em Plasma*

O processo de implantação iônica ocorre pela injeção, ou seja, implantação de íons energéticos em um material, alterando a camada de composição atômica e a estrutura da superfície tratada, e consequentemente, suas propriedades (BOGAERTS *et al.*, 2002; PILLACA *et al.*, 2007). Na implantação iônica por imersão em plasma, um número de passos necessários no processo

convencional pode ser eliminado, como a extração do feixe focando e varrendo o material alvo. Ao invés disso, o material alvo é imerso no plasma e os íons são diretamente extraídos do plasma e acelerados em direção ao alvo por um número de pulsos negativos de alta voltagem (VILANI, 2006).

A implantação Iônica tem sido utilizada na modificação de superfícies metálicas para aumentar a resistência ao desgaste e à corrosão, em modificações de propriedades elétricas e ópticas de semicondutores (CHU *et al.*, 2001) e propriedades adesivas e de molhabilidade de polímeros (ALLAN *et al.*, 2009;).

A principal vantagem dessa técnica é o tratamento de objetos tridimensionais sem a necessidade de manipulação de complicadas fontes de feixes de íon, não gerando alterações dimensionais significativas, sem a formação de filmes, além de ser ambientalmente compatível (SILVA *et al.*, 2006; ALLAN *et al.*, 2009).

- *Limpeza / Ablação (Etching)*

A limpeza/ablação por plasma é essencialmente utilizada para remoção de material de uma determinada superfície (BOGAERS *et al.*, 2002).

A limpeza da superfície de polímeros utilizando o plasma aumenta a aderência da superfície através da remoção de contaminantes e camadas moleculares fracamente ligadas (GOMATHI & NEOGI, 2009). Esse processo ocorre por reações químicas e ablação física gerando produtos voláteis, como gases inertes (MORAIS *et al.*, 2006).

Como consequência desse processo ocorre um aumento da rugosidade da superfície, o que pode ser explorado para efeitos de adesão, pois o incremento da rugosidade faz com que se eleve o número de ligações químicas entre o substrato e o revestimento (CARRINO *et al.*, 2002). Entretanto, a utilização de íons em elevado grau de energia pode danificar o substrato processado.

Em aplicações ambientais o plasma térmico pode ser usado para destruir sólidos tóxicos, líquidos e gasosos derivados de halogenados e de substâncias

perigosas ou para gerar barreiras térmicas, revestimentos anti-desgaste, entre outros (BONIZZONI & VASSALLO, 2002). O plasma também pode ser utilizado em sistemas de purificação de água. As fontes baseadas em plasmas podem emitir radiação UV intensa e raios-X ou feixes de elétrons para uma variedade de aplicações ambientais. Para esterilização de água, emissões intensas de UV afetam o DNA impedindo a reprodução dos micro-organismos. O processo não muda o sabor ou o odor do líquido sendo eficaz contra vírus e bactérias presentes na água. Estes sistemas de purificação têm baixo custo e alto rendimento (www.old.if.uff.br/plasma/plasma, 2009).

### *6.6. Vantagens da Tecnologia por Plasma*

A tecnologia de tratamento de superfície por plasma representa uma alternativa eficiente, limpa e econômica para modificação das características funcionais da maioria das superfícies orgânicas (BONIZZONI & VASSALLO, 2002; CARRINO *et al.*, 2002).

A química do plasma é controlada principalmente pelo tipo de gás e dos parâmetros do plasma (pressão do reator, fonte de energia e tempo de exposição). Esses parâmetros utilizados para geração do plasma determinam as propriedades da superfície modificada. A baixa pressão utilizada em plasmas frios permite a produção de espécies químicas reativas em baixas temperaturas e tratamento de elevada qualidade em pouco tempo de exposição (CARRINO *et al.*, 2002). Cabe ressaltar que a tecnologia por plasma necessita de apenas uma etapa para concluir o processo e sem provocar alterações das propriedades de volume do substrato (THIRÉ et al., 2004).

Outra vantagem do processo por plasma a baixa pressão é o fato de que a profundidade dos choques das espécies do plasma no substrato limita-se a poucos microns, preservando a estrutura molecular e evitando a degradação do polímero (GOMATHI & NEOGI, 2009). Além disso, possibilita a produção de uma variedade de superfícies específicas de acordo com a variação dos parâmetros utilizados para geração do plasma (POLLETI et al., 2003).

# CAPÍTULO 7
# DUTOS DE PETRÓLEO

# *7. DUTOS DE PETRÓLEO*

## *7.1. Petróleo*

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, menos densa que a água, inflamável, com cheiro característico (THOMAS, 2001). É um produto resultante da ação da natureza, que vem sendo formado há milhões de anos através da decomposição do material orgânico depositado no fundo de antigos mares e lagos (www2.petrobras.com.br, 2009).

A reconstrução da história geológica de uma área, através da observação de rochas e formações rochosas, determina a probabilidade da ocorrência de rochas reservatório. O petróleo é encontrado em bacias sedimentares. Contudo, a presença de uma bacia sedimentar não garante a existência de jazidas de petróleo, pois, é necessário que haja condições propícias para a formação e retenção do óleo, como as rochas geradoras, que contêm a matéria-prima que se transforma em petróleo e as rochas reservatórios que possuem poros ou fissuras capazes de armazenar o óleo. Estas rochas são envolvidas em armadilhas, chamadas rochas de cobertura, caracterizada por compartimentos isolados no subsolo onde o petróleo se acumula e que impede a migração do óleo para outras áreas (THOMAS, 2001).

A composição do petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, líquidos e sólidos, constituído por átomos de carbono e hidrogênio em níveis variáveis conforme os campos e poços, mas contém, basicamente, os elementos apresentados na Tabela 12. Em proporções bem menores, o petróleo também possui átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais pesados que se combinam de formas distintas com os hidrocarbonetos. Tanto a composição química (de base parafínica, naftênica ou mista) quanto a aparência do petróleo variam. O aspecto pode ser viscoso, com tonalidades que vão do castanho-escuro ao preto, passando pelo verde, ou fluido e de cor clara (THOMAS, 2001; www2.petrobras.com.br, 2009).

Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos. Os

hidrocarbonetos saturados constituem o maior grupo, formado por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftenos). No petróleo são encontradas parafinas normais, ramificadas, que vão do metano até 45 átomos de carbono. As parafinas normais representam cerca de 15 a 20% do petróleo, no entanto, com limites amplos (3 a 35%). Os hidrocarbonetos aromáticos correspondem aos naftenoaromáticos e benzotiofenos e seus derivados (contendo heterociclos com enxofre). O Gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos que abrange desde o metano até o hexano. Encontra-se na forma livre ou associado ao óleo em reservatórios naturais, com pequenas quantidades de contaminantes e de diluentes (THOMAS, 2001).

O petróleo cru não é utilizado diretamente, pois exige operações físicas e químicas realizadas nas refinarias destinadas a separar as frações desejadas que darão origem a produtos com usos e mercados específicos, desde combustíveis até matérias-primas petroquímicas, como a nafta. O gás natural também gera produtos empregados na petroquímica (etano, propano, butanos e o metano, que corresponde a mais de 90% da composição total) (BASTOS, 2009).

As diferentes composições do petróleo em distintas regiões possibilitam produzir proporções variadas de derivados, cuja formação poderá ser feita de acordo com as faixas de destilação, como apresentado na Tabela 12.

Tabela 12. Composição do óleo cru típico.

| ELEMENTOS QUÍMICOS | COMPOSIÇÃO |
|---|---|
| Hidrogênio | 11 – 14% |
| Carbono | 83 – 87% |
| Enxofre | 0,06 – 8% |
| Nitrogênio | 0,11 – 1,7% |
| Oxigênio | 0,1 – 2% |
| Metais | até 0,3% |

Fonte: THOMAS, 2001.

O petróleo cru caracteriza-se pela viabilidade de composição e deve ser caracterizado antes da refinação. Segundo Shereve (1997) o petróleo pode ser classificado em base parafínica, intermediária e naftênica. O petróleo com base parafínica é constituído, principalmente, por compostos de cadeia aberta e que fornecem por destilação gasolina de baixa octanagem, óleos lubrificantes de excelente qualidade e materiais cerosos. O petróleo considerado de base intermediária que contém grandes quantidades de compostos parafínicos e nafetênicos, fornece gasolina de média octanagem e óleos lubrificantes. Por fim, o petróleo com alta percentagem de compostos cíclicos (naftênicos) fornece gasolina de octanagem relativamente elevada. As frações de óleos lubrificantes devem ser refinadas a solventes. O asfalto está presente nas frações mais pesadas. Na operação de refino, empregam-se os processos de separação, de natureza física, destinados a separar o petróleo em suas frações (Tabela 13) de acordo com as faixas de ebulição dos compostos (tais como, destilação atmosférica, destilação a vácuo, e extração de aromáticos), e os processos de conversão, de natureza química, que tem o objetivo modificar a composição molecular de uma fração com o intuito de valorizá-la economicamente, tais como, o craqueamente (dividisão de grandes cadeias de hidrocarbonetos em menores), reforma (combinação de menores cadeias para criar outras maiores) e alquilação (rearranjo de cadeias para produção dos hidrocarbonetos desejados) (BASTOS, 2009).

Pela destilação atmosférica do petróleo obtêm-se, o gás natural e o gás liquefeito de petróleo (GLP), os destilados leves (gasolina automotiva, nafta, combustível de jato, querosene e óleos lubrificantes leves), destilados médios (óleos combustíveis pesados, óleo diesel e gasóleo) e destilados pesados (óleos minerais pesados, materiais cerosos e óleos lubrificante de ampla faixa). O resíduo da destilação atmosférica é direcionado para uma torre de destilação a vácuo para a recuperação de frações de óleos lubrificantes e combustíveis, coque e asfalto (SHREVE, 1997).

Os tipos de petróleo e suas frações são definidos pelo grau de densidade API (°API), do American Petroleum Institute. Quanto maior o valor °API, mais leve é o composto. Petróleos leves têm mais de 30° API (a nafta e a gasolina têm, por

exemplo, 50° API e 60° API, respectivamente); os médios estão entre 21° e 30° API; e os pesados, abaixo de 21° API. O petróleo brasileiro era, antes do pré-sal, basicamente pesado. Isso não significa que não possua frações leves como a nafta, mas sim que existem em menor quantidade, cerca de 11%, enquanto o petróleo leve, com 35° API, produz mais nafta, cerca de 25% (BASTOS, 2009).

Tabela 13. Frações típicas do petróleo.

| FRAÇÃO | TEMPERATURA DE EBULIÇÃO (°C) | COMPOSIÇÃO APROXIMADA | USOS |
|---|---|---|---|
| Gás residual | - | $C_1 – C_2$ | Gás combustível |
| Gás liquefeito de petróleo | Até 40 | $C_3 – C_4$ | Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial |
| Gasolina | 40 - 175 | $C_5 – C_{10}$ | Combustível para automóveis e solvente |
| Querosene | 175 - 235 | $C_{11} – C_{12}$ | Iluminação, combustível de aviões e jatos |
| Gasóleo Leve | 235 - 305 | $C_{13} – C_{17}$ | Diesel, fornos |
| Gasóleo Pesado | 305 - 400 | $C_{18} – C_{25}$ | Combustível, matéria-prima para librificante |
| Lubrificantes | 400 - 510 | $C_{26} – C_{38}$ | Óleo lubrificantes |
| Resíduo | Acima de 500 | $C_{38+}$ | Asfalto, piche, impermeabilizantes |

Fonte: THOMAS, 2001.

### *7.2. Importância do Petróleo*

Desde tempos remotos, o homem utiliza o petróleo com as mais diferentes finalidades, principalmente como combustível para iluminação, para embalsamar corpos, impermeabilização, pavimentação de estradas, calefação, entre outras (PETROBRAS, 2009).

A utilização de energia é fundamental para o mundo contemporâneo e o petróleo ocupa a liderança na matriz energética mundial, com participação em torno de 35%. No Brasil a indústria de petróleo tem apresentado um crescimento intenso e permanente, sendo responsável por aproximadamente 10% do PIB nacional e uma produção que se aproxima da auto-suficiência. O Estado do Rio de Janeiro, em particular, com os maiores campos do país, deve a sua recente recuperação econômica principalmente à indústria do petróleo, tanto diretamente quanto através das inúmeras empresas prestadoras de serviços a essa atividade (www.petroleo.ufrj.br, 2009).

Atualmente, o petróleo é utilizado como combustível e também na produção de mais de 6.000 produtos no mundo, principalmente plásticos, borrachas, tecidos sintéticos, tintas. Sem citar seu uso em usinas termoelétricas para geração de energia elétrica. Os produtos petroquímicos substituem uma grande quantidade de matérias-primas, como madeira, vidro, algodão, metais, celulose e até mesmo as de origem animal como lã, couro e marfim (PETROBRAS, 2009).

### *7.3. Reservas de Petróleo*

Certas condições geológicas especiais determinaram a distribuição do petróleo em nosso planeta de maneira bastante irregular. Existem no mundo algumas áreas que reuniram características excepcionais da natureza que permitiram o aparecimento do petróleo. O melhor exemplo é o Oriente Médio.

Nessa região está cerca de 65% das reservas mundiais de óleo e 36% das reservas de gás natural.

Reservas são recursos descobertos de petróleo e gás natural comercialmente recuperáveis a partir de uma determinada data. As reservas provadas de petróleo (Tabela 14), geralmente, são consideradas como sendo as quantidades que podem ser recuperadas no futuro a partir dos reservatórios existentes sob condições econômicas e operacionais indicadas com razoável certeza por informações geológica e de engenharia, sob condições econômicas atuais, métodos operacionais e regulamentações governamentais (www.bp.com, 2009; MÜNCH *et al.*, 2007).

Tabela 14. Reservas mundiais provadas de óleo em 2008.

| **RESERVAS DE ÓLEO** | **PARTICIPAÇÃO (%)** |
|---|---|
| Arábia Saudita | 21 |
| Irã | 10,9 |
| Iraque | 9,1 |
| Kuwait | 8,1 |
| Trinidade e Tobago | 7,9 |
| Venezuela | 7,9 |
| Emirados Árabes Unidos | 7,8 |
| Federação Russa | 6,3 |
| Líbia | 3,5 |
| Kasaquistão | 3,2 |
| Nigéria | 2,9 |
| Estados Unidos | 2,4 |
| Canadá | 2,3 |
| Brasil | 1,0 |
| México | 0,9 |

Fonte: BPAMOCOALIVE STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, 2009.

As reservas provadas mundiais de petróleo atingiram a marca de 1,3 trilhão de barris no ano de 2008, um crescimento de 0,2% em relação a 2007. No Brasil, cerca de 85% das reservas estão localizadas na bacia de Campos, no Estado do Rio de Janeiro (ANP, 2009).

As maiores descobertas de petróleo, no Brasil, foram feitas recentemente pela Petrobras na camada pré-sal localizada entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo (Figura 17), onde foram, supostamente, encontrados grandes volumes de óleo leve.

De acordo com a Petrobras, há uma suposta previsão para que a partir de 2017 os campos do pré-sal estejam produzindo mais de um milhão e 300 mil barris de petróleo por dia. A descoberta de petróleo e gás na camada pré-sal é um marco na indústria mundial do setor e no desenvolvimento do Brasil (PETROBRAS, 2009).

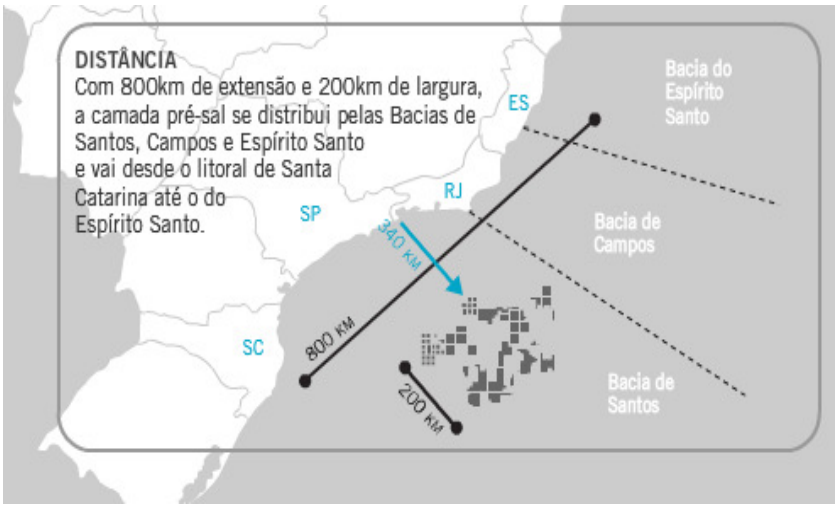


Figura 17. Província Petrolífera do Pré-Sal.
Fonte: PETROBRAS, 2009.

O termo pré-sal refere-se a um conjunto de rochas localizadas nas porções marinhas de grande parte do litoral do Brasil, com potencial para a geração e acúmulo de petróleo. Convencionou-se a denominação pré-sal, pois a formação

ocorre entre o intervalo de rochas que se estende por baixo de uma extensa camada de sal, que em certas áreas atinge espessuras de até 2.000 m. Essas rochas foram sendo depositadas antes da camada de sal. A profundidade total dessas rochas, que é a distância entre a superfície do mar e os reservatórios de petróleo abaixo da camada de sal, pode chegar a mais de 7 mil metros (PETROBRAS, 2009). A Figura 18 apresenta o perfil geológico da região do pré-sal.

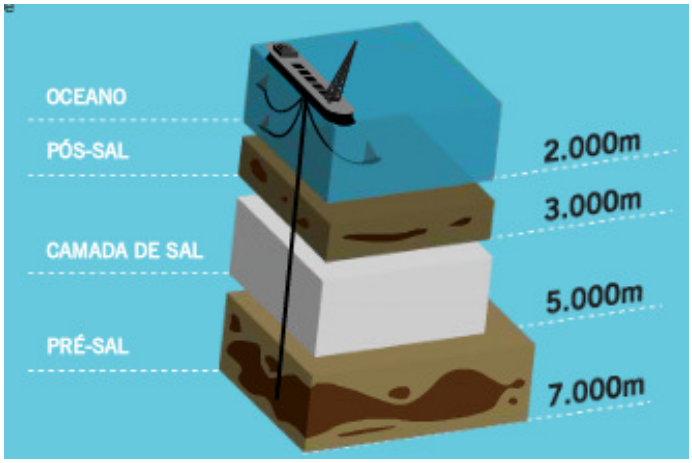


Figura 18. Esquema do perfil geológico da região do pré-sal.

Fonte: PETROBRAS, 2009.

Segundo a Petrobras (2009), do potencial de produção à profundidade em que se encontram os reservatórios de petróleo, a exploração dos campos do pré-sal será um dos maiores desafios tecnológicos já enfrentados pelo Brasil e, certamente, um dos mais caros. Estima-se que cada poço de extração do petróleo na camada pré-sal deverá custar aproximadamente US$ 100 milhões para entrar em operação. Além do custo, Lima *et al.*, (2009) apresentam outras barreiras que podem ser citadas, tais como, a exigência de equipamentos de exploração que suportem elevadas pressões e dutos que suportem altas temperaturas, a perfuração de espessas camadas de sal e eficiente gerenciamento logístico, pois as descobertas podem estar localizadas a mais de 300 km de distância da costa,

assim como, novas plataformas de produção, embarcações de apoio e sondas de perfuração.

Lima e colaboradores (2009) ainda ressaltam outro fator restritivo relacionado ao limitado número de empresas que operam no setor. Sendo impraticável a ampliação, a curto prazo, do número de empresas de construção naval e que será de extrema importância esforços voltados para a formação e qualificação de recursos humanos, pesquisa e desenvolvimento e capacitação tecnológica das empresas existentes no Brasil.

A descoberta das reservas de petróleo na camada do pré-sal altera radicalmente a posição que o Brasil ocupa no cenário mundial. Mais do que a auto-suficiência, as reservas poderão tornar o país um dos maiores produtores de petróleo. Porém, ainda não há no pré-sal uma quantidade de petróleo que se possa classificar como reserva provada, nomenclatura usada para definir a quantidade de petróleo de cuja existência se tem confirmação. É uma promessa, pois não há ainda uma certeza dos custos e de sua viabilidade comercial.

Porém, se houver a confirmação da capacidade de produção de petróleo a partir do pré-sal, o custo de extração continuará a aumentar e que, portanto, o próprio mercado pode estimular, cada vez mais, seu uso para os destinos dos seus refinados para utilizações mais nobres. Isso abrirá uma janela de oportunidades para a indústria e geração de emprego no Brasil.

E, além disso, a suposta descoberta de petróleo e sua exploração não impedem o desenvolvimento de fontes alternativas de energia e a possibilidade de utilização dos recursos oriundos do pré-sal financiar a pesquisa de matrizes limpas e utilização materiais renováveis.

### *7.4. Malha Dutoviária*

Pelo fato dos campos petrolíferos não serem localizados, necessariamente, próximos dos terminais e refinarias de óleo e gás, é necessário o transporte da produção através de embarcações, caminhões, vagões, oleodutos ou gasodutos. Os produtos finais das estações e refinarias (gás natural, gás

residual, GLP, gasolina, nafta, querosene, lubrificantes, resíduos pesados e outros destilados) são comercializados com as distribuidoras, que se incumbirão de oferecê-los, na sua forma original ou aditivada, ao consumidor final (CEPETRO, 2009).

O Transporte dutoviário é aquele efetuado no interior de uma linha de tubos ou dutos realizados por pressão sobre o produto a ser transportado ou por arraste deste produto por meio de um elemento transportador (CASTRO, 2007).

Conforme a Agência Nacional de Transporte Terrestre (ANTT), o transporte Dutoviário pode ser dividido em:

- *Oleodutos*: cujos produtos transportados são, em sua grande maioria, petróleo, óleo combustível, gasolina, diesel, álcool, GLP, querosene e nafta, e outros.
- *Minerodutos*: cujos produtos transportados são sal-gema, minério de ferro e concentrado Fosfático.

- *Gasodutos*: cujo produto transportado é o gás natural. O Gasoduto Brasil-Bolívia (3150 km de extensão) é um dos maiores do mundo.

Os elementos essenciais no transporte dutoviário são os terminais, os tubos e as juntas de união. As tancagens em pontos estratégicos da tubulação, marcam os terminais onde os produtos são transferidos para veículos de outras modalidades ou são bombeados para as tubulações menores de distribuição, ou mesmo para abastecerem as linhas de produção de produtos derivados, nas indústrias consumidoras (CASTRO, 2007).

A modalidade de transporte dutoviário vem se revelando como uma das formas mais econômicas de transporte para grandes volumes principalmente de óleo, gás natural e derivados, especialmente quando comparados com os modais rodoviário e ferroviário (www.antt.gov.br, 2009).

A dutovia é uma tubulação destinada a conduzir a grandes distâncias produtos e materiais (CASTRO, 2007). Os dutos começaram a ser largamente utilizados por companhias petrolíferas para o transporte de petróleo a partir de

terminais, nos quais o petróleo chega por meio de navios-tanque suprindo as refinarias, onde é processado, dando origem a uma série de produtos. O transporte de produtos derivados de petróleo por dutos difere dos demais sistemas por fornecer um modo contínuo de distribuição, enquanto todos os outros não oferecem este modo de operação (REJOWSKI JUNIOR & PINTO, 2003).

O controle da dutovia restringe-se ao da velocidade imprimida pelas bombas, evitando tanto as baixas velocidades que permitam a sedimentação, como as altas velocidades, que conforme o produto, levariam as erosões dos tubos, assim como o encaminhamento às derivações de tubulação para alcançar instalações de tancagem ou sistemas de distribuição. A implantação de uma tubulação está condicionada apenas às possibilidades de emprego dos equipamentos especializados nessa operação, e às facilidades de futuro acesso para sua inspeção e manutenção. A operação pode ser contínua, sem contingências climáticas ou atmosféricas, onde, em geral, a tubulação é enterrada a uma profundidade de 80 cm, tornando o transporte por dutos praticamente sem riscos. É necessário, apenas, um mínimo de energia em relação à massa transportada, que é empregada exclusivamente na transferência de produtos, onde, normalmente, o acionamento das bombas é feito através do motor elétrico (CASTRO, 2007).

O transporte dutoviário possui algumas desvantagens, tais como, o alto investimento inicial para sua implementação, baixa flexibilidade, já que os pontos de origem e destino são fixos e os meios físicos, geralmente, não são transferidos para outras formas de transporte e, finalmente, por ser considerado como uma atividade com potencial de poluição necessitando de licenciamento ambiental para sua instalação e operação (FOGLIATTI *et al.*, 2004). Entretanto os custos de operação são baixos quando comparados a outros modais. Além disso, os dutos têm alta confiabilidade (SOUZA FILHO, 2007).

Uma das diferenças deste modal em relação aos demais, é que o veículo que efetua o transporte é fixo enquanto que o produto a ser transportado é o que se desloca, não necessitando assim, na maior parte dos casos, de embalagens para o transporte. A Tabela 15 mostra algumas das principais características dos diversos modais e seus respectivos usos na indústria de petróleo no Brasil.

Tabela 15. Características do diversos modais e seus usos na indústria de petróleo no Brasil.

| MODAL | CARACTERÍSTICA | USO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO NO BRASIL |
|---|---|---|
| Rodoviário | Modal mais utilizado<br>Versatilidade<br>Acessibilidade<br>Prontidão | Transporte de materiais em geral granéis sólidos e líquidos |
| Dutoviário | Investimento inicial elevado<br>Alta confiabilidade<br>Baixos custos | Uso para transporte de derivados de petróleo |
| Aquaviário | Grande capacidade<br>Baixa flexibilidade<br>Baixo custo | Utilizado na região Norte do país |
| Ferroviário | Grande capacidade<br>Baixa flexibilidade | Pouco utilizado na indústria de petróleo brasileira |
| Aeroviário | Velocidade<br>Modalidade de custo mais elevado<br>Capacidade limitada (peso e dimensões) | Transporte de passageiros cargas de emergência |

Fonte: SOUZA FILHO, 2007.

O transporte dutoviário pode ser classificado em submarino e terrestre. No modo submarino, a maior parte da tubulação está submersa, e geralmente é utilizado para o transporte da produção de petróleo das plataformas marítimas para as refinarias ou tanques de armazenagem localizados em terra. Também são utilizadas para atravessar baías ou canais de acesso a portos. A Figura 19 exemplifica a tecnologia de dutos submarinos. Os terrestres operam em terra e se subdividem em subterrâneos, aparentes e aéreos.

Os dutos subterrâneos (Figura 20) são aqueles enterrados para serem mais protegidos das intempéries, acidentes provocados por outros veículos ou

qualquer outro tipo de dano. São mais seguros em caso de ruptura ou vazamento do material transportado, pois a terra que envolve a tubulação funciona como um invólucro, que amortecerá o impacto da pressão causada pelo acidente. Os dutos aparentes (Figura 21) são aqueles visíveis, normalmente encontrados nas chegadas e saídas das estações de bombeamento, carregamento e descarregamento, lançamento / recebimento de “pigs” (aparelhos utilizados na limpeza e detecção de imperfeições na tubulação). Por fim, os dutos aéreos (Figura 22) são utilizados para instalação em grandes vales, cursos d’água, pântanos ou terrenos muito acidentados, tornam-se viáveis com a construção de torres metálicas nas extremidades do obstáculo e quando necessário, torres intermediárias que servirão de suporte para a tubulação que ficará presa a elas por meio de cabos. (CASTRO, 2007).

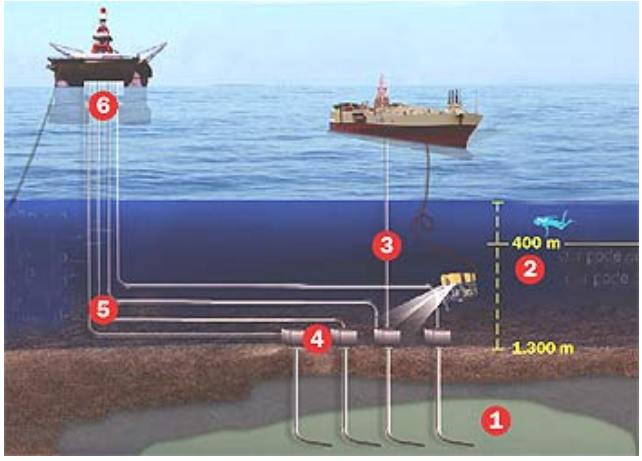


Figura 19. Tecnologias de dutos submarinos, 1 - Petróleo acumulado nos poros das rochas, 2 - Exploração em águas profundas acompanhamentos por mergulhadores. A partir daí, todo o serviço tem de ser acompanhado por robôs, 3 – Perfuração por navios especiais das rochas com brocas, 4 - Conjunto de válvulas para controle do fluxo dos poços de petróleo que direciona a produção para a tubulação, 5 – Envio do petróleo por meio dos tubos até a plataforma e 6 – Separação do óleo do gás e de outros contaminantes, como água e areia. Navios cargueiros ou tubos levam a produção até a terra firme.

Fonte: http://revistaepoca.globo.com, 2009.

Figura 20. Dutos Subterrâneos.

Fonte: http://mail.conduto.com/sitetest/portugese/dutos.html, 2009.

Figura 21. Dutos Aparentes.

Fonte: www.fotosearch.com.br/GLW145/gwp103001, 2009.

Figura 22. Dutos Aéreos.

Fonte: CASTRO, 2006.

A estrutura brasileira de abastecimento de petróleo, gás e derivados, interligando as fontes de produção, refinarias e centros de consumo, baseia-se principalmente na malha dutoviária do país.

A Petrobras atua no segmento de transporte e armazenamento de petróleo, derivados, álcool e gás natural por meio da subsidiária Petrobras Transporte S.A. (Transpetro). Atualmente, 20 mil quilômetros de dutos são operados pela empresa no País (oleodutos e gasodutos) que interligam as diversas regiões produtoras de petróleo, refinarias e bases de processamento e de distribuição. A Figura 23 apresenta a malha dutoviária brasileira de 11 mil quilômetros de dutos. Os oleodutos são o meio de transporte preferencial tanto para atender o abastecimento das refinarias como para suprir a necessidade dos grandes centros consumidores de derivados (TRANSPETRO, 2009; PETROBRAS, 2009).

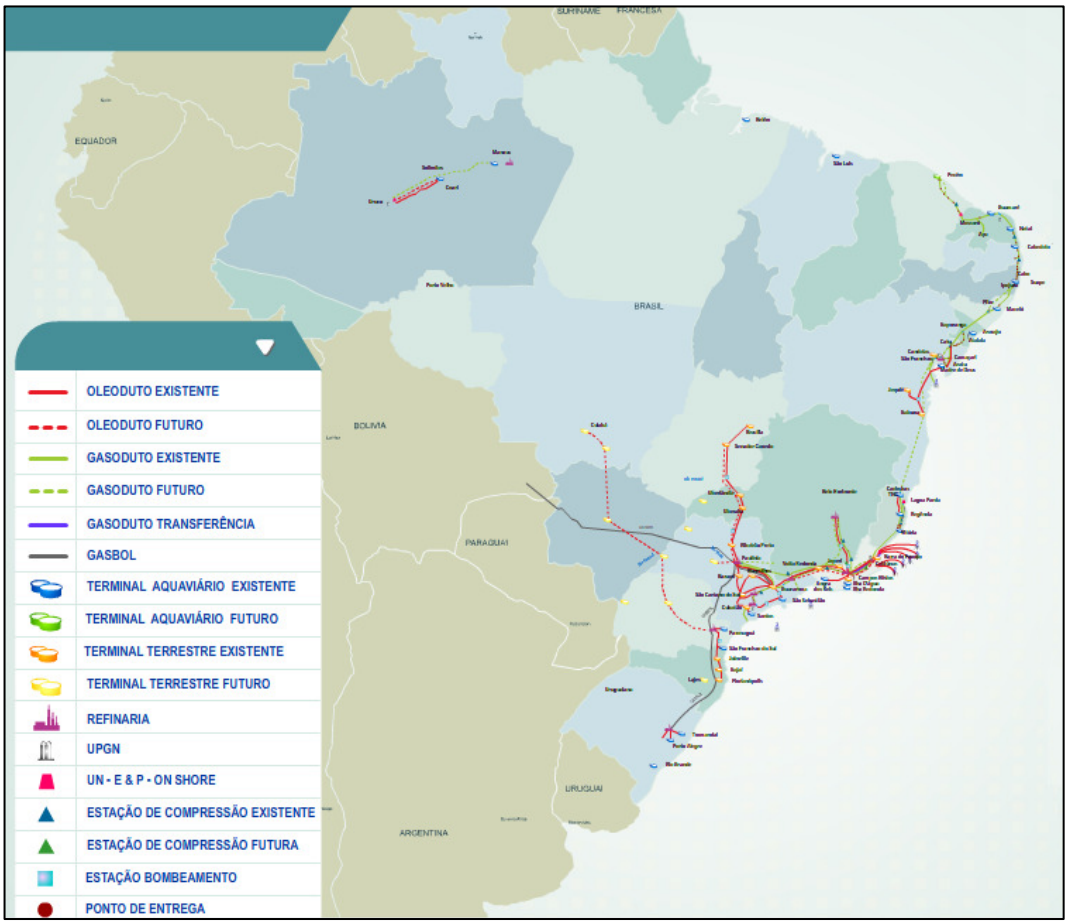


Figura 23. Malha Dutoviária Brasileira.

Fonte: TRANSPETRO, 2009.

No final da década de 80, a importação de gás natural passou a ser uma imposição da sociedade, particularmente nas regiões Sul e Sudeste, onde a disponibilidade de gás nacional é inferior ao potencial do mercado. A importação de gás da Bolívia apresentou-se como a melhor alternativa entre as opções consideradas para aumentar a oferta de gás no país (PASSOS, 1998). O Gasoduto Bolívia-Brasil (Figura 24) tem aproximadamente 3.150 km de extensão, sendo 557 km do lado boliviano e 2.593 km em solo brasileiro (PASSOS, 1998). Transportando o gás proveniente da Bolívia, atravessa os estados de Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, movimentando grandes volumes de gás, operando em alta pressão e somente se aproxima das cidades para entregar o gás às Companhias Distribuidoras, constituindo um sistema integrado de transporte de gás. O Brasil, atualmente, conta com o maior gasoduto da América Latina e livre da necessidade de formação de estoques (www.tbg.com.br, 2009).

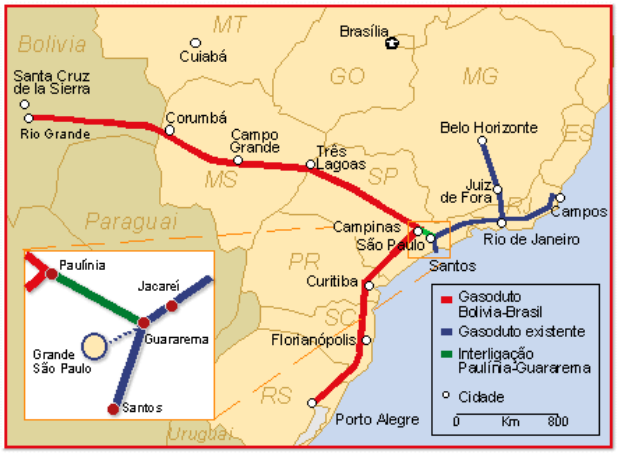


Figura 24. Gasoduto Brasil-Bolívia.

Fonte: http://ecen.com/eee10/gasp.htm, 2009.

### *7.5. Corrosão em Dutos*

Os materiais mais comuns utilizados na fabricação de tubos são aços (ao carbono, liga e inoxidáveis), ferros (fundido, forjado, liga e nodular), não-ferrosos

(cobre, latão, chumbo e alumínio), polímeros (PVC, teflon, polietileno, epóxi), além de outros materiais, tais como, vidro, borracha, cerâmica, concreto, cimento-amianto (FERNANDES, 2009).

O material usualmente utilizado na fabricação de dutos é o aço carbono por apresentar menor custo, soldabilidade e qualidades mecânicas (FERNANDES, 2009; LOUREIRO, 2005).

O aço é uma liga de metais composta basicamente de ferro e carbono. O Aço carbono é aquele que contém elementos de liga em teores residuais máximos admissíveis (cromo = 0,30%, níquel = 0,30%, alumínio = 0,30%, boro = 0,0008% e cobre = 0,40%) e com teores máximos de silício e manganês de, respectivamente, 0,60% e 1,65%. De acordo com o teor de carbono, os aços carbono podem ser classificados como baixo carbono ($C \leq 0,30\%$), médio carbono ($0,30\% \leq C \leq 0,50\%$) e alto carbono ($C \leq 0,50\%$) (DIAS, 2006).

Estudos realizados pela Petrobrás têm revelado que os dutos em atividade no país apresentam graves problemas de corrosão e formação de depósitos, tanto orgânicos quanto inorgânicos. A extensão e gravidade destes problemas estão relacionadas ao tipo de produto transportado, condições de operação e localização, implicando em manutenção periódica dos mesmos e causando sérios prejuízos, tanto do ponto de vista de processo, como pela necessidade de interrupção das operações (FERREIRA *et al.*, 2002; NÓBREGA *et al.*, 2002; NÓBREGA *et al.*, 2009).

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2007). Conforme Nunes (2007), a corrosão é um importante fator que prejudica a integridade de materiais, equipamentos e instalações, gerando impacto na confiabilidade dos mesmos.

O processo de corrosão em metais por meio de ação química ou eletroquímica é chamado de corrosão metálica. A deterioração, por ação química do meio, de materiais não metálicos, tais como, concreto, borracha, polímeros e

madeira, também é considerada, por alguns autores, como corrosão (GENTIL, 2007; NUNES, 2007).

A maior parte dos metais é encontrada na natureza na forma de óxidos, silicatos, sulfetos. O processo metalúrgico é caracterizado por promover a extração do metal de seus minérios ou de outros compostos. Os metais em contato com substâncias não metálicas presentes no meio, tais como, $O_2$, $CO_2$, $H_2S$, S, se oxidam gerando produtos semelhantes aos minérios que originaram o metal. Nesses casos, admite-se a corrosão como o inverso ao processo metalúrgico (NÓBREGA, 2003; GENTIL, 2007; NUNES, 2007).

Segundo a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), o processo corrosivo encontrado em dutos metálicos, é basicamente, eletroquímico. As reações eletroquímicas ocorrem na presença de um eletrólito líquido, normalmente aquoso, associado ao movimento de partículas carregadas, tais como, íons, elétrons ou ambos (WOLYNEC, 2003).

Expostos a um ambiente corrosivo, os metais, normalmente transferem elétrons para a substância oxidante presente no meio. Desse processo, surge uma diferença de potencial entre o metal e meio. A reação geral de oxidação dos metais pode ser expressa como mostrada reação (1), onde M é o metal, $M^{n+}$ representa o íon metálico e ne representa o número de elétrons envolvidos na reação.

$$M \leftrightarrow M^{n+} + ne \qquad (1)$$

Conforme Nóbrega *et al.* (2003), uma tubulação é, basicamente, um metal envolvido por um eletrólito. Com o decorrer do tempo, os potenciais elétricos podem sofrer variações de um ponto para outro da tubulação gerando regiões catódicas e anódicas.

As áreas com diferenças de potencial são a base das células de corrosão onde condições específicas devem estar presentes para que elas passem a atuar com (ABRACO, 2009):

- Existência de um anodo e um catodo;
- Presença de potencial elétrico entre o anodo e o catodo;
- Deve existir um caminho metálico conectando eletricamente o anodo e o catodo;
- Imersão do catodo e do anodo em um eletrólito eletricamente condutivo. A mistura, por exemplo, de solo comum e água circundando os dutos, é suficiente para atender essa exigência.

A formação da célula de corrosão é garantida pela presença dos quatro itens citados acima, onde uma corrente elétrica irá fluir e o metal será consumido no anodo. Apenas com a remoção de um desses fatores o processo de corrosão é interrompido.

### *7.5.1. Tipos de Corrosão*

As formas mais importantes de corrosão metálica são a corrosão uniforme, corrosão localizada, por aeração diferencial (filiforme) e corrosão galvânica (DIAS, 2006). A classificação da corrosão quanto a sua forma é útil para avaliar os danos causados, baseado na aparência do metal corroído. A corrosão pode levar à redução da espessura e facilitar trincas e fratura no metal (SOARES *et al.*, 2008).

A corrosão uniforme (Figura 25a) ataca toda a superfície metálica, é facilmente detectada e por isso é a forma menos perigosa. Gera perda de massa de maneira regular em toda a extensão do material (DIAS, 2006).

A corrosão localizada é caracterizada pelo desgaste de uma região determinada, enquanto que outras apresentam desgaste muito menos pronunciado. Esse processo pode ocorrer por formação de pites (Figura 25b) e alvéolos (Figura 25c). A corrosão por pites consiste em cavidades com pequenas extensões, porém com profundidade considerável. Já o processo de corrosão que apresenta a formação de alvéolos gera cavidades pouco profundas (NUNES, 2007). Os processos de corrosão gerados por diferenças de concentração de

agentes específicos do meio provocam, de um modo geral, corrosão localizada. Esse processo, quando ocorre em superfícies metálicas revestidas ocasionando o deslocamento do revestimento é chamado de corrosão filiforme e pode ser visualizado na Figura 25d (NUNES, 2007).

O ataque da superfície metálica por corrosão galvânica ocorre quando dois metais diferentes são postos em contato um com outro e expostos a um eletrólito. Por consequência, ocorre a corrosão do metal menos nobre. (DIAS, 2006).

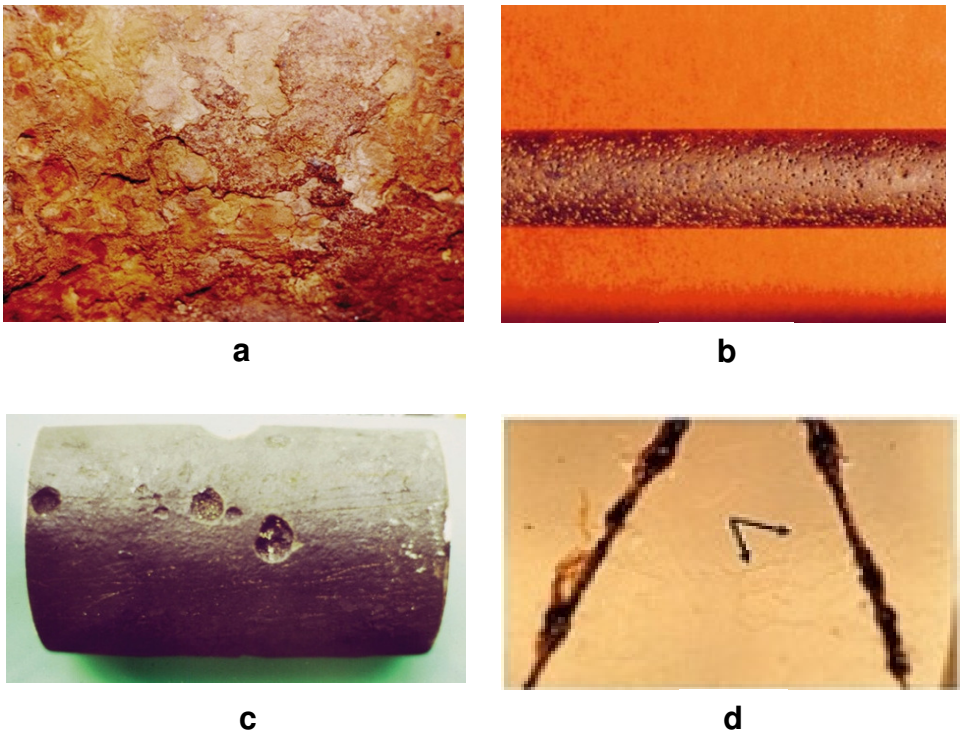


Figura 25. Corrosão uniforme em chapa de aço carbono (a), Corrosão por pite em tubo de aço-carbono (b), Corrosão alvéolar (c), Corrosão filiforme (d).

Fonte: GENTIL, 2007.

### *7.5.2. Meios Corrosivos*

De forma geral, os meios corrosivos mais encontrados são a atmosfera, o solo e a água.

A corrosão atmosférica pode ser definida como o processo de degradação de materiais expostos ao ar e aos seus poluentes sem que estejam imersos em um líquido. O principal agente corrosivo da atmosfera é o oxigênio que reage espontaneamente com quase todos os metais (SLVEIRA, 2005).

A corrosão na atmosfera ocorre em estruturas metálicas aéreas que estão expostas a fatores climáticos como temperatura, umidade relativa do ar, insolação (radiação ultravioleta) e presença de constituintes atmosféricos, tais como, $SO_2$ e cloretos que aceleram o processo (SILVEIRA, 2005; NUNES, 2007; CASTAÑO *et al.*, 2009).

Em atmosfera marinha, a possibilidade de deposição de sais higroscópicos ou deliquescestes, tais como os cloretos, acelera o processo de corrosão devido à formação de uma película líquida sobre as superfícies metálicas (GENTIL, 2007; MA *et al.*,, 2009).

Segundo Gentil (2007) o comportamento do solo como meio corrosivo é de grande importância, em função do elevado número de dutos (gasodutos e oleodutos), tubulações enterradas, e reservatórios instalados sob o solo.

A corrosão de estruturas metálicas enterradas tem sido considerada como um grave problema. Estatísticas de custos com relação a esse transtorno são apresentadas por poucos países, sendo este tipo de corrosão responsável por uma parcela considerável dos custos globais da corrosão. Como conseqüência da corrosão alguns eventos podem ocorrer, tais como, perda de fluidos valiosos (petróleo e derivados), contaminação ambiental (solo e lençol freático) com possibilidade de incêndios e explosões, perda de vidas e de propriedades decorrentes dos acidentes, interrupção de sistemas elétricos e de comunicação e superdimensionamento das estruturas (GENTIL, 2007; FERREIRA, 2002; SILVA FILHO, 2008).

A deterioração por corrosão de estruturas metálicas enterradas, tais como, oleodutos e gasodutos, ocorre devido ao contato direto de tal estrutura com o solo. Para preservação da integridade externa, sistemas de oleodutos são projetados e construídos com revestimentos (proteção física) e com proteção catódica (corrente impressa ou ânodos de sacrifício), no entanto, os danos gerados pela corrosão são uma realidade neste tipo de sistema. Esses danos,

fisicamente localizados, podem evoluir com o tempo e causar falhas nos sistemas de dutos (ALAMILLA *et al.*, 2009). Segundo Sosa & Alvarez-Ramirez (2009), a corrosão é uma das principais causas de rupturas em dutos com tempo de ocorrência média de aproximadamente 5 meses e o tipo de dano mais comum é a corrosão externa. A deterioração por corrosão externa em tubulações enterradas ocorre devido à formação de células de corrosão entre a estrutura metálica e a do solo. A gravidade desta deterioração é determinada pelo grau de corrosividade ambiental (ALAMILLA *et al.*, 2009).

Os fatores que determinam a corrosividade do solo são a resistividade elétrica, potencial, pH, grau de aeração, presença de micro-organismos e contaminação com produtos químicos (NUNES, 2007).

Os dutos enterrados percorrem longas distâncias passando por diferentes profundidades e tipos de solo (textura e composição). Na prática, observa-se que a suscetibilidade à corrosão do solo determina o tempo de vida da estrutura metálica enterrada e que a tendência ao processo corrosivo varia de um local para o outro. No entanto, o tempo de operação, bem como, a corrosão no solo dependem também da espessura do metal, a área exposta, reparos e da técnica de manutenção empregados (OGUZIE *et al.*, 2004).

O processo de corrosão pela água é observado em sistemas que operam com água no seu interior e em estruturas metálicas submersas em rios, lagos e no mar (NUNES, 2007).

Em estruturas metálicas submersas em água, a taxa de corrosão é dependente de vários fatores, entre eles, presença de sais, gases, ácidos ou bases dissolvidos, sólidos suspensos, presença de micro-organismos, matéria orgânica ou inorgânica, pH, temperatura, velocidade e ação mecânica. Nesse sistema, é preciso considerar a possibilidade de ação combinada de exigências mecânicas e o meio corrosivo. Sendo assim, o processo de corrosão pode ser acelerado por fatores químicos e mecânicos quando materiais metálicos estão em contato com líquido em movimento. Os principais tipos de corrosão associado ao escoamento são corrosão-erosão, corrosão com cavitação e impingimento (GENTIL, 2007; NUNES, 2007). O impingimento é um processo corrosivo interno associado ao fluxo turbulento de um líquido, ocorrendo especialmente quando há

a redução da área do fluxo ou mudança de direção, como em curvas nas tubulações (NUNES, 2007).

O processo corrosão-erosão ocorre quando a película de produto de corrosão é removida expondo novamente a superfície a novo desgaste corrosivo. A cavitação é o desgaste de uma superfície metálica gerado por ondas de choque produzidas pelo meio. Esse processo também remove películas de produtos de corrosão. Sendo assim, o desgaste gerado será maior quando há ação conjunta da corrosão e da cavitação. Finalmente, o impingimento é gerado pelo choque de bolhas gasosas na superfície metálica produzidas pelo fluxo turbulento de um líquido. O impingimento se distingue da cavitação pelo fato de que no primeiro caso ocorre a formação de alvéolos e as bolhas causadoras são, geralmente, de ar, entretanto na cavitação as bolhas são de vapor do produto (NUNES, 2007).

A água pode ocasionar, além de perda de espessura ou perfurações nos dutos, produtos de corrosão que podem contaminar o produto transportado tornando-o impróprio para o uso por não mais atender suas especificações.

A ação corrosiva da água do mar pode ser inicialmente determinada pela sua salinidade. Porém, a água do mar, considerado um eletrólito forte, é um meio corrosivo complexo constituído de sais dissolvidos, matéria orgânica viva e em decomposição e gases dissolvidos. Sendo assim, não é prudente restringir a ação corrosiva da água do mar considerando somente sua salinidade, pois o resultado do processo de corrosão irá depender da ação conjunta dos diferentes constituintes presentes nesse meio (GENTIL, 2007).

Jeffrey e Melchers (2009) ressaltam que a corrosão por água do mar é severa no nível imediatamente abaixo da linha de água, porém o maior ataque é na linha de flutuação, resultado de aeração diferencial.

A corrosão em dutos de aço carbono associadas à condução de petróleo, ao refino e a distribuição de seus derivados, torna-se de extrema importância quando relacionadas à importância dessa matéria-prima para a geração de energia e na produção de diversos produtos petroquímicos e aos prejuízos gerados por processos corrosivos.

O petróleo bruto possui uma composição complexa e varia amplamente nas suas propriedades físico-químicas. Características como ponto de fusão,

ponto de ebulição, pressão de vapor, coeficiente de partição e solubilidade em água dos óleos podem diferir entre as regiões produtoras de petróleo, bem como dentro de um campo de produção específico. Apesar da diferença existente entre as propriedades físico-químicas, algumas generalizações podem ser feitas sobre a influência do petróleo sobre a corrosão. O dióxido de carbono ($CO_2$) e o gás sulfídrico ($H_2S$), em combinação com a água, são os maiores responsáveis por problemas decorrentes da corrosão em tanques e dutos de petróleo bruto, embora apresentem taxas de corrosão distintas (SOARES *et al.*, 2008). Parte da corrosão de dutos e em estruturas de aço das refinarias também pode ser atribuída à presença de ácidos naftênicos (CAMPOS, 2005). A temperatura elevada propicia um intenso processo de corrosão do material metálico por favorecer a formação dos ácidos naftênicos.

A gasolina automotiva é uma mistura complexa de olefinas, hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, com teor de carbono na faixa de $C_5$-$C_{10}$ com ponto de ebulição entre 30°C e 220°C, aproximadamente, possui na sua constituição pequenas quantidades de enxofre, oxigênio e, em menor grau, compostos de nitrogênio. A combinação destes hidrocarbonetos com os compostos oxigenados presentes determina as propriedades físico-químicas do combustível e tem uma grande influência no desempenho do motor (TEIXEIRA *et al.*, 2007).

A corrosão causada pela gasolina está relacionada à presença de compostos de enxofre, ácidos, bases e água. Alguns aditivos oxigenados da gasolina levam a oxidação de hidrocarbonetos gerando a acidez no meio. A corrosão da gasolina aumenta com a concentração de etanol adicionado. A corrosão associada ao etanol está relacionada a impurezas presentes, tais como água, cloreto, sulfato, aldeído, entre outros (AMBROZIN *et al.*, 2009).

O diesel é um derivado do petróleo na faixa de $C_{13}$-$C_{17}$. Devido ao fato do diesel conter na sua composição compostos de enxofre, a corrosão pode estar associada à presença desses compostos ou a degradação microbiológica que ocasiona a diminuição do pH do meio.

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, obtido por diferentes processos, tais como, o craqueamento, a esterificação ou

pela transesterificação. Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, como de mamona, dendê ou palma, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, entre outros. O biodiesel possui baixa estabilidade hidrolítica e oxidativa, aumentando a ação corrosiva deste combustível. A oxidação pela exposição ao ar e a elevadas temperaturas acarretam a formação de ácidos orgânicos e hidroperóxidos que alteram as especificações do produto tornando-o não apropriado para o uso e com maior potencial de corrosão. O biodiesel é capaz de absorver água o que propicia ainda mais o processo de corrosão em superfícies metálicas (AMBROZIN *et al.*, 2009).

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos que abrange faixas entre $C_1$-$C_4$. O gás natural é transportado por dutos de aço carbono e passa por uma série de equipamentos para promover sua purificação. Nas unidades de processamento, o gás natural é submetido a operações de desidratação, separação, de compressão e de remoção de gases ácidos e contaminantes como o $O_2$, $CO_2$ e $H_2S$, pois seco e isento destes, o gás natural não apresenta poder de corrosão em relação ao aço carbono. Em decorrência do processo corrosivo, há a redução da espessura das paredes de equipamentos e de dutos com aparecimento de ataque localizado, e a formação de grande quantidade de resíduos sólidos (NÓBREGA *et al.*, 2002).

O controle do processo de corrosão em dutos associadas ao uso de petróleo e seus derivados envolve constantes pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias, como revestimentos de elevada eficiência a fim de aumentar o tempo de operação dos dutos e diminuir prejuízos.

### *7.5.3. Custos da Corrosão*

Na literatura brasileira não foi encontrada nenhuma publicação de dados estatísticos referentes ao custo da corrosão. Porém, no ano de 2002, a National Association of Corrosian Engineers (NACE), conduziu um completo estudo sobre o impacto da corrosão metálica na economia dos EUA. A conclusão deste estudo evidencia que a corrosão é um dos maiores problemas enfrentados pela indústria.

Somente nos Estados Unidos os gastos associados à corrosão consomem 3% do PIB, todos os anos, algo em torno de US$ 400 bilhões. De uma forma geral, os estudos em diferentes países, tais como, Japão, Reino Unido e Estados Unidos, têm chegado a conclusões semelhantes, estimando custos variáveis entre 1% e 5% do PIB. No Brasil, os gastos podem chegar a cerca de US$ 10 bilhões, grande parte na indústria petrolífera (SILVA FILHO *et al.*, 2008; GENTIL, 2007).

No referido estudo, Michiel e colaboradores (2002), informaram que o custo direto da corrosão metálica nos E.U.A. é de 276 bilhões de dólares. No entanto, estima-se que cerca de 25 a 30% da corrosão anual ocorre em pontes (US$ 8,3 bilhões), gasodutos e transporte de líquidos (US$ 7 bilhões), portos e vias navegáveis (US$ 0,3 bilhões), armazenagem de materiais perigosos (US$ 7 bilhões), aeroportos e ferrovias (custo não especificado nesse estudo). O custo anual direto nesta categoria foi estimado em 22,6 bilhões dólares (Figura 26). No setor de distribuição de gás e derivados de petróleo, a corrosão é o principal fator que influência na longevidade e na confiabilidade dos dutos. A média do custo anual relacionado à corrosão é estimada em US$ 7 bilhões para monitorar, substituir e manter os dutos em operação. Os custos relacionados a operação e manutenção representam cerca de 80% deste total.

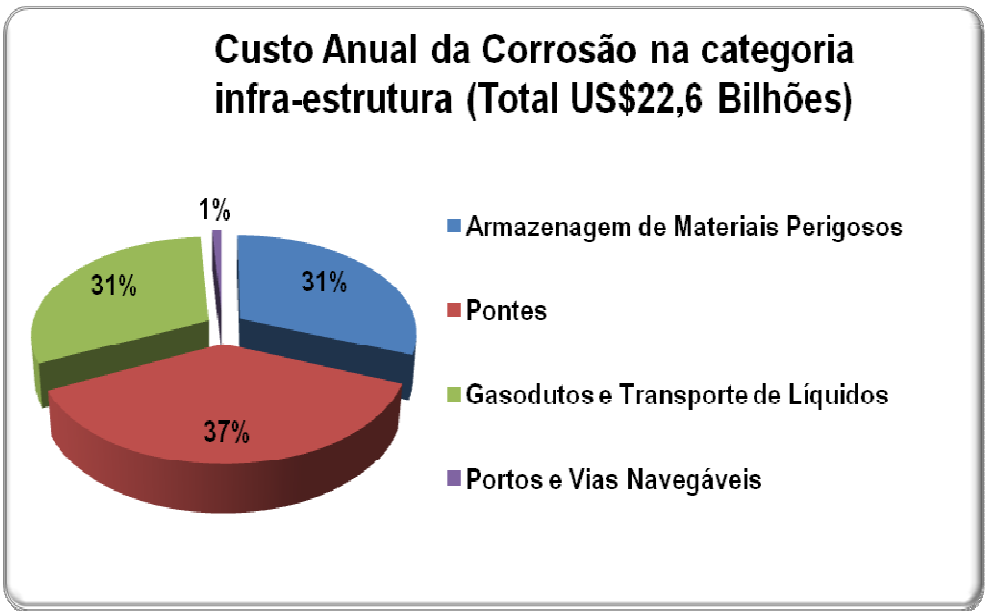


Figura 26. Custo da corrosão na categoria infra-estrutura nos EUA em 2002.

Fonte: Adaptado de MICHIEL *et al.*, 2002.

Nos Estados Unidos a categoria de produção industrial correspondendo aos setores de exploração e produção de gás e petróleo (US$ 1,4 bilhões), refino de petróleo (US$ 3,7 bilhões), produção química, petroquímica e farmacêutica (US$ 1,7 bilhões), mineração (US$ 0,1 bilhões), papel e celulose (US$ 6 bilhões), eletrodomésticos (US$ 1,5 bilhões), produção agrícola (US$ 1,1 bilhões) e alimentar (US$ 2,1 bilhões), o custo total da corrosão é estimado em cerca de US$ 17,6 bilhões (Figura 27).

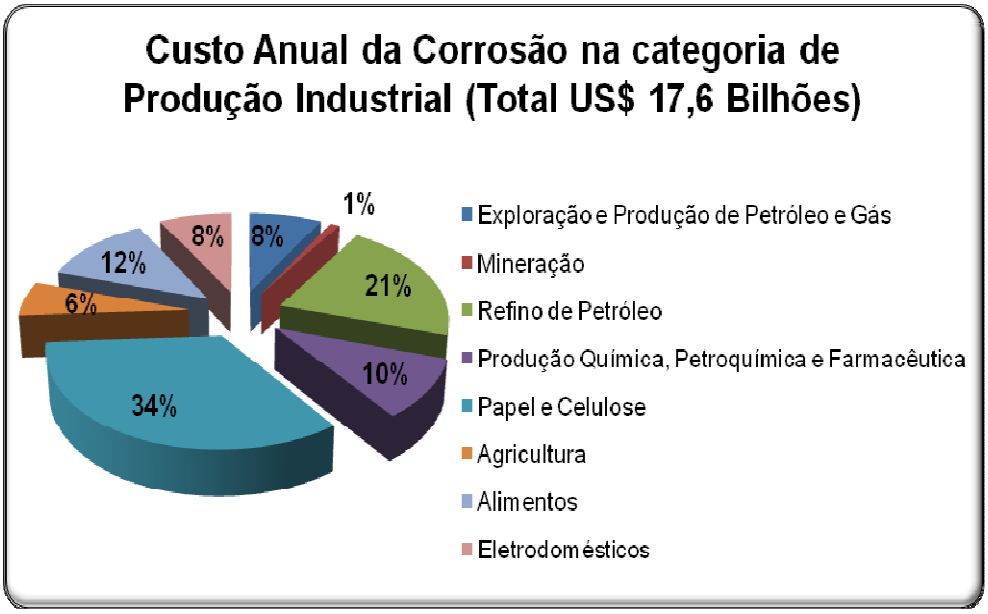


Figura 27. Custo da corrosão na categoria de produção Industrial nos EUA em 2002.

Fonte: Adaptado de MICHIEL *et al.*, 2002.

Michiel *et al.* (2002) concluiram na avaliação de custo da corrosão enfatizando que, embora avanços tecnológicos proporcionaram novas maneiras de controlar a corrosão ainda é necessário aprimorar o sistema de gestão utilizando estratégias preventivas, tais como:

- Aumentar a consciência dos custos gerados pela corrosão;

- Desfazer o equívoco de que nada pode ser feito a respeito da corrosão;
- Substituir as políticas, regulamentos, normas, e práticas de gestão para diminuir os custos através da gestão da corrosão;
- Promover treinamento e formação de profissionais para o reconhecimento e controle da corrosão;
- Implementar práticas avançadas na modelagem para uma melhor gestão da corrosão.
- Desenvolver tecnologias e métodos avançados de avaliação de tempo de operação e desempenho.

### *7.5.4. Acidentes em Dutos causados pela Corrosão*

A garantia de segurança e de integridade do transporte dutoviário de petróleo e seus derivados é obtida a partir da excelência em suas operações. Esse sistema transporta hidrocarbonetos, gasosos ou líquidos, incluindo gás natural, petróleo bruto, produtos de alta pressão de vapor, tal como, o gás propano e produtos refinados, tais como, gasolina ou querosene de aviação, entre outros.

Devido a toxidade do material transportado pelos dutos os vazamentos podem causar contaminação do solo, de lençóis freáticos ou cursos d'água que se encontram na área do duto, incêndios e explosões (FLOGLIATTI *et al.*, 2004).

O transporte dutoviário possui vantagens, tais como, baixo custo de operação, trabalha em sistema fechado com alta segurança e transporta volumes constantes. Porém, requer monitoramento e necessidade de manutenção a fim de se evitar riscos de obstrução e vazamentos, pois a falha nesse sistema atinge com gravidade o meio ambiente e a sociedade.

Os acidentes são definidos como ocorrências imprevistas que resultam na liberação de um produto perigosos de um duto. Acidentes com líquidos perigosos

estão associados à consequências negativas, incluindo mortes e lesões humanas, danos ambientais e patrimoniais, prejuízos econômicos e danos à imagem da empresa que administra o duto (RESTREPO *et al.*, 2009).

Conforme a National Association of Corrosian Engineers (2009) são muitas as causa que contribuem para falhas em um duto. O Departamento de Transporte do Governo Americano (RSPA/OPS) possui uma seção destinada ao controle específico do transporte dutoviário, chamada de Office of Pipeline Safety, OPS. Este órgão possui um dos mais antigos bancos de dados sobre incidentes e acidentes envolvendo dutos e suas causas.

Danos atribuídos a força externa podem incluir efeitos de movimentação de terra, raios, chuvas fortes e inundações, temperatura, ventos fortes, escavação por operador, incêndio ou explosão, dano causado por veículos não relacionados com a escavação, ruptura da tubulação previamente danificados e vandalismo (NACE, 2009). Os dados do RSPA/OPS referentes ao período entre 2002 e 2003 indicaram que danos atribuídos a força externa contribuíram para um maior número de acidentes em dutos que qualquer outra categoria de causas, quando todos os acidentes envolvendo líquidos perigosos, transporte e distribuição de gás natural são computados em uma mesma categoria. Quando acidentes envolvendo o transporte de líquidos perigosos em dutos são computados como uma categoria independente, a corrosão contribui para um maior número de acidentes.

As Tabelas 16, 17 e 18 apresentam, respectivamente, dados do RSPA/OPS referentes a causas de acidentes envolvendo dutos de transporte de líquidos perigosos, transporte de gás natural e distribuição de gás natural. Os dados são referentes ao período entre 2002 e 2003.

Estudos realizados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) reportam vazamentos ocorridos no estado de São Paulo envolvendo dutos entre o período de 1980 a 2006. As principais causas que levaram ao vazamento de produtos químicos transportados seja gás natural, óleo crú e derivados do petróleo (claros e escuros) são apresentados na Tabela 19, onde é possível visualizar que a falta de registro ou da identificação das causas dos acidentes revela a ocorrência mais frequente (79), seguido de causas mecânicas relacionadas a corrosão (27).

Tabela 16: Causas de acidentes envolvendo dutos de transporte de líquidos perigosos no período entre 2002 e 2003.

| CAUSAS | NÚMERO DE ACIDENTES | % DO TOTAL DE ACIDENTES | BARRIS PERDIDOS | DANOS MATERIAIS (US$) | % DO TOTAL DE DANOS MATERIAIS | FATALIDADES | LESÕES |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Escavação | 40 | 14,7 | 35.075 | 8 987 722 | 12 | 0 | 0 |
| Forças Naturais | 13 | 4,8 | 5.045 | 2 646 447 | 3,5 | 0 | 0 |
| Forças Externas | 12 | 4,4 | 3.068 | 2 062 535 | 2,8 | 0 | 0 |
| Falha na solda ou no material | 45 | 16,5 | 42.606 | 30 681 741 | 41 | 0 | 0 |
| Falha em equipamento | 42 | 15,4 | 5.717 | 2 761 068 | 3,7 | 0 | 0 |
| **Corrosão** | **69** | **25,4** | **55.610** | **17 775 629** | **23,8** | **0** | **0** |
| Operação | 14 | 5,1 | 8.332 | 817 208 | 1,1 | 0 | 4 |
| Outros | 37 | 13,6 | 20.022 | 9 059 811 | 12,1 | 1 | 1 |
| Total | 272 | - | 175.475 | 74 792 161 | - | 1 | 5 |

Fonte: NACE, 2009.

Tabela 17: Causas de acidentes envolvendo dutos de transporte de gás natural no período entre 2002 e 2003.

| CAUSAS | NÚMERO DE ACIDENTES | % DO TOTAL DE ACIDENTES | BARRIS PERDIDOS | DANOS MATERIAIS (US$) | % DO TOTAL DE DANOS MATERIAIS | FATALIDADES | LESÕES |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Escavação | 40 | 14,7 | 35.075 | 8 987 722 | 12 | 0 | 3 |
| Forças Naturais | 13 | 4,8 | 5.045 | 2 646 447 | 3,5 | 0 | 0 |
| Outros Danos de Forças Externas | 12 | 4,4 | 3.068 | 2 062 535 | 2,8 | 0 | 3 |
| Falha na solda ou no material | 45 | 16,5 | 42.606 | 30 681 741 | 41 | 0 | 0 |
| Falha em equipamento | 42 | 15,4 | 5.717 | 2 761 068 | 3,7 | 0 | 5 |
| **Corrosão** | **69** | **25,4** | **55.610** | **17 775 629** | **23,8** | **0** | **0** |
| Operação | 14 | 5,1 | 8.332 | 817 208 | 1,1 | 0 | 2 |
| Outros | 37 | 13,6 | 20.022 | 9 059 811 | 12,1 | 1 | 0 |
| Total | 272 | - | 175.475 | 74 792 161 | - | 1 | 13 |

Fonte: NACE, 2009.

Tabela 18: Causas de acidentes envolvendo dutos de distribuição de gás natural no período entre 2002 e 2003.

| CAUSAS | NÚMERO DE ACIDENTES | % DO TOTAL DE ACIDENTES | DANOS MATERIAIS (US$) | % DO TOTAL DE DANOS MATERIAIS | FATALIDADES | LESÕES |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Construção/Operação | 20 | 8,1 | 3 086 000 | 6,7 | 0 | 16 |
| Corrosão | 3 | 1,2 | 60 000 | 0,1 | 2 | 9 |
| Forças Externas | 153 | 62,2 | 32 334 352 | 70,1 | 6 | 48 |
| Outros | 70 | 28,5 | 10 617 683 | 23,0 | 13 | 31 |
| Total | 246 | - | 46 098 035 | - | 21 | 104 |

Fonte: NACE, 2009.

Tabela 19: Causas dos acidentes com dutos no período entre 1980 e 2006.

| **CAUSAS** | **1980 - 1989** | **1990 - 1999** | **2000 - 2006** | **TOTAL** |
|---|---|---|---|---|
| Terceiros | 5 | 9 | 12 | 26 |
| Natural | 4 | 0 | 0 | 4 |
| Operacional/Manutenção | 3 | 5 | 4 | 12 |
| Operacional/Outras | 5 | 4 | 2 | 11 |
| Mecânica/Corrosão | 13 | 10 | 4 | 27 |
| Mecânica/Outras | 3 | 6 | 4 | 13 |
| Não Apuradas | 2 | 56 | 21 | 79 |
| Total | 35 | 90 | 47 | 172 |

Fonte: CETESB, 2009.

Na Tabela 20 são apresentados os principais acidentes envolvendo dutos em São Paulo e no Rio de janeiro, contabilizados pela CETESB, caudados direta ou indiretamente pela corrosão.

Tabela 20: Causas de acidentes envolvendo dutos de transporte de gás natural no período entre 2002 e 2003.

| ACIDENTES | ANO | LOCAL | PRODUTO | VOLUME ($m^3$) | PREJUÍZO AMBIENTAL |
|---|---|---|---|---|---|
| Rompimento de duto da Refinaria Presidente Bernades ao terminal Utinga da Petrobras | 1983 | São Bernardo do Campos (SP) | Gasolina | 200 | Contaminação do manacial da represa Bilings |
| Rompimento de linha da Refinaria Presidente Bernades ao porto de Alemoa devido a corrosão | 1984 | Cubatão (SP) | Gasolina | 1200 | Contaminação do manguezal com ignição seguida de incêndio de grandes proporções, causando 38 mortes |
| Rompimento de duto na refinaria do Vale do Paraíba | 1998 | São Bernardo do Campos (SP) | Óleo combustível | 1000 | Contaminação de áreas alagadas |
| Rompimento de duto da Petrobras | 2000 | Cubatão (SP) | Óleo combustível | 0,5 | Contaminação de área considerável de Mata Atlântica |
| Rompimento de duto na refinaria de Duque de Caxias | 2000 | Duque de Caxias (RJ) | Óleo | 1300 | Contaminação da Baía de Guanabara |
| Rompimento de duto da Petrobras | 2001 | Barueri (SP) | Óleo combustível | 200 | Contaminação do Rio Tiête, galerias de águas pluviais e área urbana |
| Vazamento em duto | 2004 | São Sebastião (SP) | Petróleo | Não estimado | Contaminação do Rio Guaecá atingindo também região da praia de Guaecá |

Fonte: CETESB, 2009.

# CAPÍTULO 8
# MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

# *8. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO*

## *8.1. Análise Térmica*

Denomina-se Análise Térmica como um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de propriedades físico-químicas de uma substância ou material, enquanto é submetido a uma programação controlada de temperatura.

A Análise Térmica pode ser aplicada em estudos envolvendo decomposição térmica; determinação de umidade, voláteis, resíduos e cinza; oxidação térmica; cinética de reação de cura e cristalização; diagrama de fases; determinação de calor específico; determinação de transição vítrea, de fusão, tempo de armazenamento, entre outros (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

Podem ser citadas como vantagens da Análise Térmica, a necessidade de pequena quantidade de amostra, variedade de resultados em um único gráfico e de não haver a necessidade de preparo prévio da amostra (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002). Além de poder ser aplicada a uma grande variedade de materiais e para o desenvolvimento de uma enorme variabilidade de estudos (CANEVAROLO JUNIOR, 2007). Sua aplicabilidade se estende por diversas áreas, tais como, alimentícia, catálise, cerâmicos, polímeros, vidros, cosméticos, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, orgânica, petroquímica, entre outras (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

Entretanto, as desvantagens apresentas pela Análise Térmica são o custo relativamente alto dos equipamentos e ocasionar a destruição da amostra.

As técnicas mais utilizadas são a Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

### *8.1.1. Termogravimetria (TG)*

A Termogravimetria baseia-se no estudo da variação da massa (perda ou ganho) de um material ou substância resultante de uma transformação física

(sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função da variação da temperatura e/ou tempo. Essa técnica é muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

A estabilidade térmica é definida como a capacidade de uma substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. Sendo assim, a técnica TG torna-se extremamente útil na avaliação da estabilidade térmica de resinas após seu processo de cura.

A Termogravimetria fornece a temperatura inicial de cada decomposição, temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima (máxima de pico da derivada originária do ponto de inflexão da curva TG) e a temperatura final de decomposição, além da massa perdida da amostra que é proporcional à área abaixo de cada pico da derivada (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

A técnica Termogravimetria pode ser realizada por três diferentes formas. A termogravimetria isotérmica (Figura 28) permite que a variação da amostra seja registrada como uma função do tempo a uma temperatura constante.

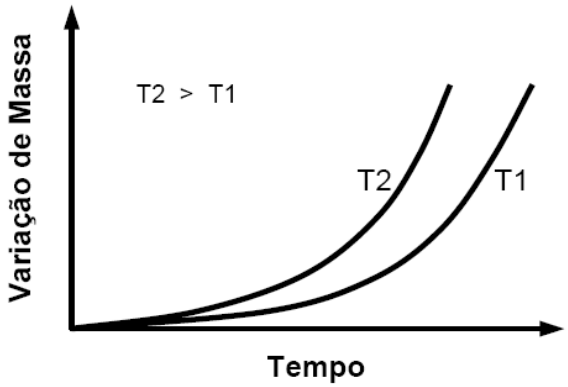


Figura 28. Termogravimetria Isotérmica.

Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2002.

A Termogravimetria semi-isotérmica permite o aquecimento da amostra a uma massa constante a cada série de aumento de temperatura.

Finalmente, a técnica mais utilizada é a Termogravimetria Dinâmica, onde o aquecimento da amostra é submetido a uma programação controlada de temperatura, preferencialmente em velocidade linear.

### *8.1.2. Termogravimetria Derivada (DTG)*

A Termogravimetria Derivada representa a derivada da curva TG auxiliando na visualização e no esclarecimento dos estágios da curva TG, apresentados na equação 2.

$$\frac{dm}{dt} = f(\text{T ou t}) \qquad (2)$$

As informações da curva DTG são visualmente mais acessíveis, permitindo uma visualização rápida da temperatura em que a velocidade de perda de massa apresenta um valor máximo. As medidas de DTG indicam exatamente as temperaturas de início, máxima taxa e o final da variação (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

A Figura 29 apresenta os principais parâmetros fornecidos pela DTG e as correlações entre a TG e DTG. O Platô horizontal na curva de TG corresponde ao platô horizontal na curva de DTG, já que dm/dt = 0. O máximo na curva de DTG é obitido quando a curva de TG apresenta ponto de inflexão, ou seja, a velocidade de variação de massa é maior.

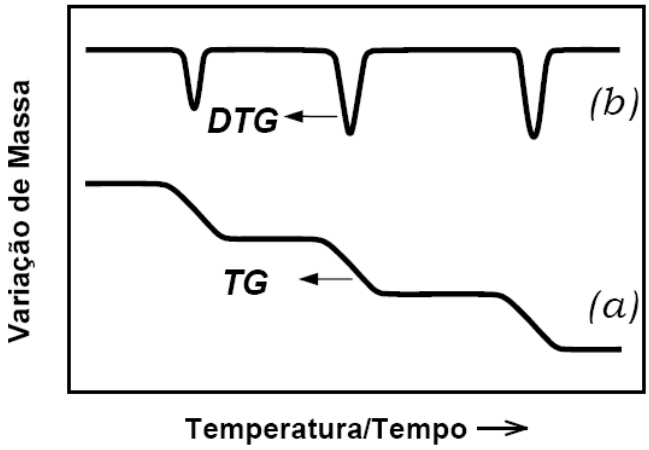


Figura 29. Comparação entre as curvas (a) TG e (b) DTG.

Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2002.

### *8.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado às transformações dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor) e exotérmicos (evolução de calor) ou mudanças na capacidade caloríficas.

O DSC pode proporcionar informações sobre medidas específicas tais como: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reação e outros (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

A Figura 30 apresenta uma curva típica de DSC. O pico apresentado no sentido vertical crescente indica um aumento de entalpia, correspondendo a um evento endotérmico, enquanto que o outro evento no sentido oposto está relacionado a um pico exotérmico.

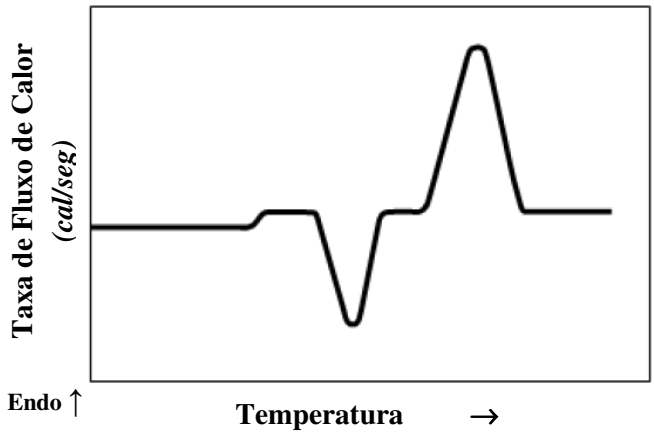


Figura 30. Curva típica DSC.

Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2002.

A mudança de linha base significa uma mudança de fase, especialmente a transição vítrea do material ($T_g$) (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002). A $T_g$ é a temperatura na qual ocorre o início do movimento da fase amorfa da cadeia polimérica. A passagem do estado vítreo (mais ordenado) para o estado borrachoso (mais flexível e menos ordenado) é uma transição de segunda ordem, portanto um processo acompanhado de variação de capacidade calorífica da amostra, que se manifesta como variação da linha base da curva de DSC. A capacidade calorífica é a quantidade de calor necessária para elevar de um grau °C a temperatura de um grama do material (cal/°Cg) (CANEVAROLO JUNIOR, 2007).

A temperatura de fusão ($T_m$) na qual desaparece totalmente a cristalinidade é referida como ponto de fusão do polímero e corresponde, ao máximo do evento de fusão na curva DSC. A fusão é uma transição de primeira ordem, característica dos polímeros semicristalinos (CANEVAROLO JUNIOR, 2007). Quando um material apresenta tanto $T_g$ quanto $T_m$, este é dito semi-cristalino, apresentando também região amorfa (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

### *8.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção de maior utilidade para os compostos orgânicos está situada entre 4000 e 400 $cm^{-1}$ (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000).

A radiação infravermelha causa o aumento da amplitude de vibrações das ligações covalentes, entre átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos.

Como os grupos funcionais da molécula orgânica incluem átomos ligados por arranjos específicos, a absorção da energia infravermelha, por uma molécula orgânica ocorrerá de modo característico dos tipos de ligações e de átomos presentes nos grupos funcionais específicos de cada molécula. Essas vibrações são quantizadas e enquanto ocorrem, os compostos absorvem a energia de Infravermelho em regiões particulares da porção infravermelha do espectro (SOLOMONS, 1996).

Essa técnica permite caracterizar os componentes poliméricos, devido a presença ou ausência de bandas características de grupos funcionais, permitindo a obtenção de informações estruturais da molécula.

Usualmente, as intensidades das bandas podem ser expressas na forma de Transmitância (T) ou Absorbância (A). A Transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância ($A=\log_{10} 1/T$).

As vantagens apresentadas por esse método são o curto tempo de análise, a facilidade de tratamento dos dados e como o resultado é uma combinação de várias varreduras, ocorre a diminuição dos ruídos, resultando em excelentes espectros obtidos com pequena quantidade de amostra (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000).

### *8.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)*

A microscopia de Força Atômica tem sido largamente utilizada devido à sua capacidade de fornecer informações complementares às obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), como, por exemplo, a obtenção de imagens de superfície de materiais sob as mais variadas condições (ar, vácuo e em meio líquido).

As vantagens apresentadas por AFM em relação a SEM em estudos de polímeros são o fato de dispensar o uso de vácuo ou do recobrimento da amostra, a possibilidade de realizar medidas diretas de altura e rugosidade, morfologia, distribuição de fases em blendas e compósitos, conformação de cadeias poliméricas, além de, para estruturas ordenadas, poder obter imagens com resolução atômica (CANEVAROLO JUNIOR, 2007).

As imagens obtidas com os diferentes tipos de AFM são relacionadas com a natureza das forças envolvidas, tais como, repulsão coulombica (AFM, modo contato), força de van der Waals (AFM, modo não contato e contato intermitente), força magnética (MFM), força elétrica (MFE), força de atrito entre outras (BERNARDES FILHO & MATTOSO, 2003).

A Microscopia de Força Atômica baseia-se na varredura da superfície do material por uma ponta piramidal (Figura 31a) integrada a uma haste flexível triangular chamada cantilever apresentada na Figura 31 (b) (OLIVEIRA, 2007).

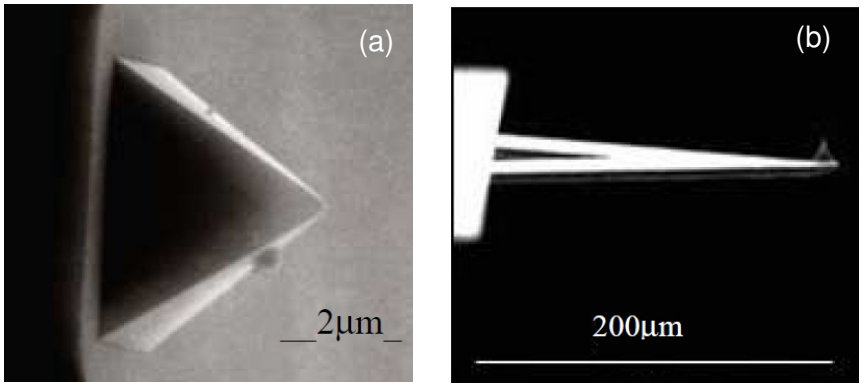


Figura 31. (a) Ponta piramidal e (b) Cantilever.

Fonte: OLIVEIRA, 2007.

Quando a sonda (ponteira + cantilever) se aproxima da superfície do material, forças de interação entre a sonda e a amostra surgem e fazem o cantilever defletir. Esta deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície, conforme ilustra a Figura 32 (a). Este sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa topográfico da superfície bidimensional e tridimensional da amostra.

As forças de interação entre a sonda e a amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a Figura 32 (b). Em longas distâncias (> 1 mm), praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra, forças atrativas passam a atuar. A principal força associada à técnica de AFM é a força de Van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, até que a separação seja da ordem da separação inter-atômica (>0,5 nm). A partir deste ponto, forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar e a força resultante total passa e ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra (NEVES *et al.*, 1998).

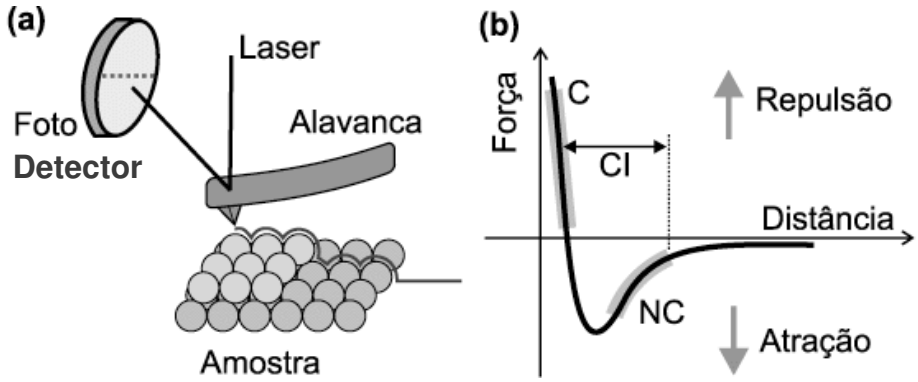


Figura 32. (a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM. O fotodetector monitora a deflexão da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão de um feixe de Laser incidente; (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas. C (modo de contato), CI (Contato Intermitente) e NC (não contato).

Fonte: NEVES *et al.*, 1998.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM. São eles: contato, contato intermitente e não contato. O modo Contato permite obter imagens com altíssima resolução, a nível atômico, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida. No contato intermitente onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo, a sonda oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente. O modo de Contato Intermitente reúne vantagens dos dois modos anteriores. Como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções (~1nm). Porém, como a movimentação é feita com a sonda no ar, as forças de atrito entre a sonda e amostra são reduzidas, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo contato. O modo não contato apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois a princípio não há contato físico com a sonda, porém a resolução normalmente fica limitada a algumas dezenas de nanômetros, que é a distância sonda-amostra. Vale ressaltar que as forças envolvidas na técnica de AFM não dependem da amostra ser condutora ou não (FERREIRA & YAMANAKA, 2006).

### *8.4. Ensaios de Corrosão*

A corrosão de materiais metálicos é influenciada por diversos fatores que modificam o ataque químico ou eletroquímico, não existindo um método único de ensaio de corrosão e sim uma grande variedade de ensaios. Conforme o objetivo a ser alcançado, o ensaio de corrosão pode ser realizado em laboratório, em instalações ou equipamentos-pilotos ou em campo.

Os ensaios corrosivos visam caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecer fundamentos básicos para controle da corrosão e avaliar o desempenho de revestimento. Os ensaios acelerados buscam certa correlação com uma situação de corrosividade intensa existente nas condições de campo (NUNES, 2007).

Os ensaios cíclicos de corrosão possuem como característica básica a apresentação de possíveis falhas ocorridas pelo processo corrosivo similares às obtidas em exposições naturais. O ensaio cíclico de corrosão podem envolver a exposição de corpos de prova a períodos sucessivos, simulando condições ambientais diferentes e de forma repetitiva. O ciclo pode iniciar com uma fase de exposição onde a amostra é submetida por um tempo determinado a um ambiente salino. A segunda fase pode ser caracterizada pela alteração de temperatura (choque térmico) seguida pela última fase de exposição à radiação ultravioleta.

A câmara de névoa salina visa simular o que ocorre em áreas de atmosfera salina e umidade elevada. O ensaio em baixa temperatura simula o choque térmico frente à mudanças de temperaturas em que a estrutura metálica revestida pode encontrar no ambiente. E a exposição à radiação ultravioleta simula a agressividade gerada pela exposição aos raios ultravioleta (NUNES, 2007).

# CAPÍTULO 9
# MATERIAIS E MÉTODOS

# *9. MATERIAIS E MÉTODOS*

## *9.1. Materiais*

- Reagentes

  Formol, 34,6% p/p - GRUPO QUÍMICA (usado como recebido)

  Hexametilenotetramina [$(CH_2)_6N_4$] P.A. - VETEC (usado como recebido)

  Ácido Oxálico ($C_2H_4O_4.H_2O$) P.A. - VETEC (usado como recebido)

- Matéria-prima Fenólica

  Fenol ($C_6H_6O$) P.A.- VETEC (usado como recebido)

  Líquido da Casca de Castanha de Caju. Procedência: Ceará (Doação do Laboratório TPNS)

- Resina Colofônia. Procedência: Paraná (Doação do Laboratório TPNS)

- Resina Epóxi DER 331 - Dow Química do Brasil. Procedência: Rio de Janeiro (Doação do CEPEL)

- Gás utilizado para geração do Plasma: Hexafluoreto de Enxofre ($SF_6$)

- Óleo Leve. Laboratório TPNS. Procedência Petrobras

## *9.2. Equipamentos*

Foram utilizados, além dos aparelhos e vidrarias comuns de laboratório, os seguintes equipamentos:

- Agitador Mecânico – Eurostar Digital – Ika Labortechnik, Tipo Hélice, 0 – 2000 rpm, 220V [1];

- Aquecedor à água – Fisatom, 0-150 ºC, Potência 1200W, 115V [1];

- Analisador Termogravimétrico – TA Instruments, modelo SDT 2960 Simultaneos DTA- TGA [1], Figura 33 (a);

- Analisador Térmico - TA instruments, modelo DSC 2010 [1], Figura 33 (b);

- Espectrofotômetro de Infravermelho – Perkin Elmer System, modelo 2000 FT-IR [1], Figura 34;

- Equipamento de deposição química na fase vapor assistido por Plasma, Sistema Varian com acoplamento capacitivo a diodo de radiofrequência (13,56 MHz) [2], Figura 35;

- Microscópio de Força Atômica Topometrix, modelo Accurex IIL (Topometrix, Santa Clara, USA), em contato intermitente [2], Figura 36;

- Câmara de Névoa Salina, Equilam Salt Spray [3], Figura 37;

- Câmara de Radiação Ultravioleta, QUV Accelerated Weathering Tester, modelo Model QUV/Basic, Lab Products [3], Figura 38;

- Frezzer Consul 310 com controle de temperatura [3];

A autora agradece às unidades abaixo pela colaboração para realização desta Dissertação:

[1] Departamento de Processos Orgânicos (EQ/UFRJ);

[2] Laboratório de Microscopia de Ultra Alta Resolução (COPPE/UFRJ);

[3] Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (CEPEL).

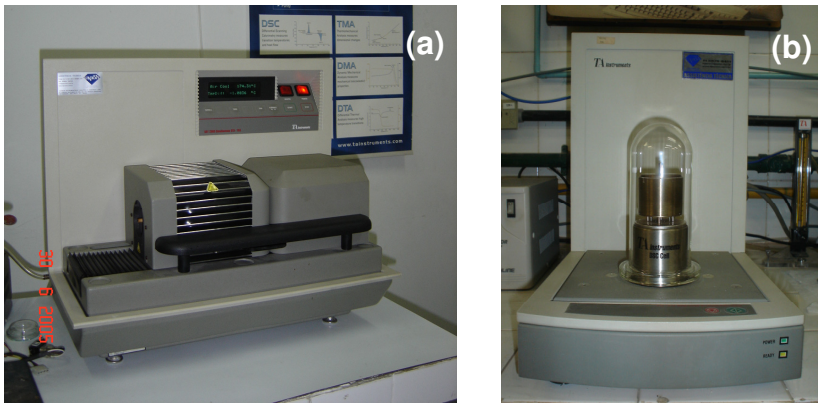


Figura 33. (a) Analisador Termogravimétrico modelo SDT 2960 DTA-TGA e (b) Analisador Térmico modelo DSC 2010, ambos TA Instruments.

Figura 34. Espectrofotômetro de Infravermelho, modelo 2000 FT-IR, Perkin Elmer System.

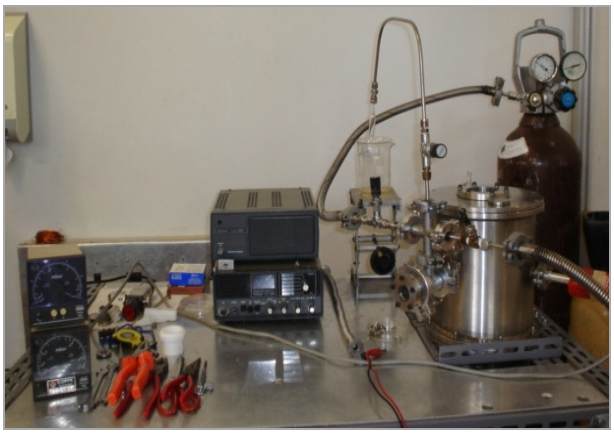

Figura 35. Equipamento de deposição química na fase vapor assistido por Plasma, Sistema Varian.

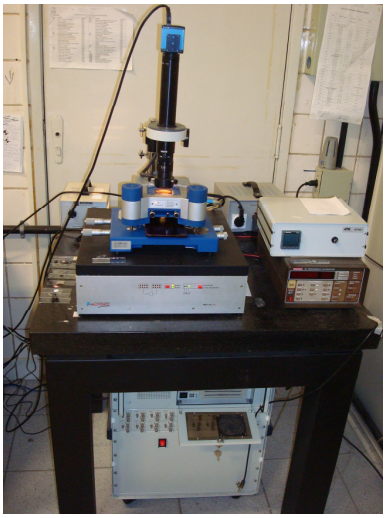

Figura 36. Microscópio Topometrix, modelo Accurex IIL.

Figura 37. Câmara de Névoa Salina Equilam.

Figura 38. Câmara de Radiação Ultravioleta, modelo Model QUV/Basic.

### *9.3. Síntese da Resina à base de LCC (RNC)*

Para o preparo da resina fenólica do tipo novolac à base de LCC (RNC), utilizou-se um balão de 500 mL de três bocas. Em cada uma delas foi conectado um condensador de refluxo para evitar perdas por evaporação, um agitador mecânico do tipo âncora e um termômetro. A metade do volume do balão ficou submersa em um banho de água com temperatura controlada. A aparelhagem utilizada na síntese da resina fenólica do tipo novolac à base de LCC é apresentada na Figura 39.

Figura 39. Aparelhagem utilizada na síntese da resina fenólica do tipo novolac à base de LCC (RNC).

Ao balão foi introduzida uma quantidade adequada de uma composição fenólica (matéria-prima, excesso em relação ao formol), de fenol petroquímico e LCC. Essa mistura foi agitada e aquecida entre 70 e 80 ºC, à pressão ambiente, quando, então, foi adicionado o catalisador (ácido oxálico). Por último, foi adicionado o formol. O tempo de reação variou entre uma e duas horas. A reação é ilustrada na Figura 40.

A Tabela 21 apresenta as diversas razões molares testadas para síntese da RNC.

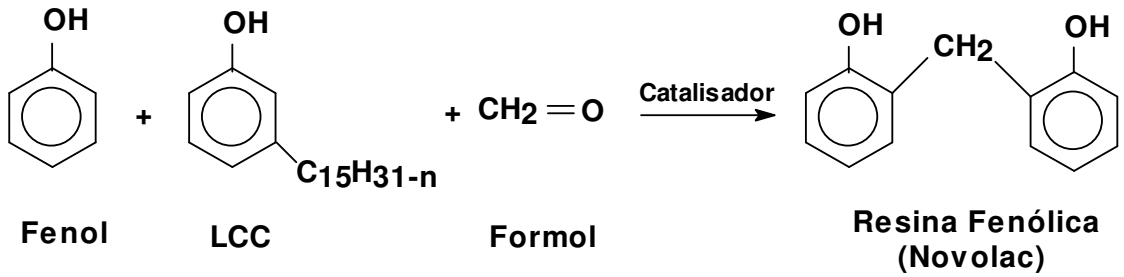


Figura 40. Reação de obtenção da resina fenólica do tipo novolac à base de LCC (RNC).

Tabela 21: Proporções utilizadas entre fenol, LCC e concentração de catalisador utilizados na síntese da RNC.

| PROPORÇÕES | | | |
|---|---|---|---|
| Matéria-Prima Fenólica (molar) | | Reagente (molar) | Catalisador (%) |
| Fenol | LCC | Formol | Ácido Oxálico |
| 1 | 0 | 0,8 | 0,5% p/p |
| 0,8 | 0,2 | 0,8 | 0,5% p/p |
| 0,6 | 0,4 | 0,8 | 0,5% p/p |
| 0,5 | 0,5 | 0,8 | 0,5% p/p |
| 0,4 | 0,6 | 0,8 | 0,5% p/p |
| 0 | 1 | 0,8 | 0,5% p/p |

### *9.4. Síntese da Resina à base de LCC e Colofónia (RCol)*

Foi testada a introdução de 10% de colofônia na composição da resina fenólica do tipo novolac (Tabela 22) a fim de avaliar sua influência nas propriedades da resina. Na síntese da resina RCol foi utilizada uma aparelhagem semelhante a apresentada na Figura 39.

Tabela 22: Proporção de fenol, LCC, colofónia e concentração de catalisador utilizados na síntese da resina RCol.

| **PROPORÇÕES** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fenol (molar) | LCC (molar) | Colofónia (molar) | Formol (molar) | Ácido Oxálico (%) |
| 0,5 | 0,4 | 0,1 | 0,8 | 0,5% p/p |

### *9.5. Resina Epóxi (RE)*

As resinas epóxi são amplamente utilizadas comercialmente devido à diversidade de propriedades que podem apresentar em virtude da seleção adequada dos reagentes e processos de cura. Dentre as características mais interessantes estão a inércia química e biológica, boas propriedades adesivas e elétricas, bem como, estabilidade estrutural e baixa permeabilidade (RIEGEL *et al.*, 1996).

A principal resina epóxi utilizada é a diglicidil éter de bisfenol A derivada da reação entre epicloridrina e bisfenol A (OTHMER, 1980). A resina epóxi à base de diglicidil éter de bisfenol A é uma resina epóxi líquida e de baixo peso molecular mais comumente utilizada por apresentar boa fluidez, baixa retração durante a

cura e fácil processamento. O processo de cura é promovido através da combinação com grupos funcionais reativos (sistemas mono ou poli componentes), como por exemplo, aminas alifáticas e aromáticas, anidridos e endurecedores catalíticos (RIEGEL *et al.*, 1996).

Para efeito comparativo com as resinas produzidas nesta Dissertação, foi utilizada a resina epóxi bicomponente comercial (RE), preparada com duas partes em massa do componente A (Resina epóxi à base de diglicidil éter de bisfenol A) e uma parte do componente B (amina alifática).

Para melhor entendimento, a Tabela 23 apresenta as resinas utilizadas e suas respectivas nomenclaturas adotadas nesta Dissertação.

Tabela 23. Resinas (sintetizadas e comercial) e suas respectivas nomenclaturas.

| **RESINAS** | | **NOMENCLATURAS** |
|---|---|---|
| Resina à base de LCC não curada líquida | | RNC |
| Resina à base de LCC e colofónia não curada líquida | | RCol |
| Resina à base de LCC curada com HMTA | 0,5% p/p HMTA | RC 0,5% p/p HMTA |
| | 1,0% p/p HMTA | RC 1,0% p/p HMTA |
| Resina à base de LCC e colofónia curada com HMTA 1,0% p/p HMTA | | RColC |
| Resina à base de LCC curada por Plasma | 30 minutos | RCP 30 min |
| | 15 minutos | RCP 15 min |
| Resina Epóxi Comercial | | RE |

### *9.6. Aplicação em Superfície Metálica*

Os corpos de prova de aço carbono 1020 foram jateados com microesferas de sílicas para limpeza e remoção da camada de óxidos antes de cada aplicação das resinas.

Foram utilizados corpos de prova com dimensões de 7,0 x 5,0 x 0,3 cm para RC 0,5%p/p HMTA e para cura por plasma, devido a limitações de tamanho do reator de cura. Para RNC, RColC, RC 1,0% p/p HMTA e RE foram utilizados corpos de prova aço carbono 1020 com dimensões de 10 x 15 x 0, 5 cm.

Nos ensaios preliminares, a aplicação das resinas foi feita em apenas um dos lados do corpo de prova. Posteriormente, os corpos de prova foram totalmente revestidos pelas resinas para o processo de cura. A cura do revestimento dos dois lados do corpo de prova torna-se essencial para ensaios de corrosão, onde a exposição ao ambiente corrosivo abrange toda a área do material exposto.

A aplicação das resinas nos corpos de prova foi feita com auxílio de um pincel com uma espessura média de 50 μm sem descontar o jateamento.

### *9.7. Cura da RNC e RCol com HMTA*

Foram preparados corpos de prova com aplicação da RNC acrescida de HMTA (0,5% p/p e 1,0% p/p) e de RCol com HMTA 1,0% p/p. A seguir, foi feito o aquecimento dos corpos de prova, totalmente revestidos, em estufa (Figura 41) a uma temperatura superior a 130ºC por 24 horas para a cura das resinas.

Conforme a Tabela 23 (página 116, Resinas e suas respectivas nomenclaturas), as resinas à base de LCC curadas com HMTA 0,5 p/p e 1,0% p/p, respectivamente, foram denominadas RC 0,5% p/p HMTA e RC 1,0% p/p HMTA e a resina à base de LCC e colofónia curada com HMTA 1,0% p/p foi denominada RColC.

Figura 41. Cura da RNC e da RCol com aquecimento em estufa.

### *9.8. Cura por Plasma*

O sistema de cura por plasma utilizado foi constituído de um reator de plasma com acoplamento capacitivo a diodo de radiofrequência que consiste basicamente de uma câmara de vácuo do tipo campânula, em cujo interior estão montados dois eletrodos circulares de aço inoxidável, planos e paralelos, de aproximadamente 370 $cm^2$ de área e espaçados de 3,5 cm. O eletrodo inferior (catodo) é alimentado por uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz. A conexão da fonte ao eletrodo é feita por meio de um circuito causador de impedâncias, enquanto que o eletrodo superior (anodo) foi aterrado. No catodo, desenvolveu-se uma tensão de autopolarização negativa DC (Vb) que varia dependendo da potência de radiofrequência aplicada e da pressão de operação. Esta tensão de autopolarização, em conjunto com a pressão, determina a energia dos íons positivos que bombardeiam a superfície do substrato durante a deposição. O

sistema de vácuo foi constituído por uma bomba mecânica de alto vácuo e de uma bomba difusora a óleo.

Os corpos de prova revestidos com a RNC foram encaminhados para aquecimento à 130°C apenas para secagem da resina. E posteriormente, foram introduzidos em um reator com atmosfera adequada de $SF_6$.

O gás ativo utilizado para a geração do plasma foi o hexafluoreto de enxofre ($SF_6$). O processo ocorreu em baixa pressão ($10^{-1}$ Pa), temperatura e campo elétrico. Foi utilizado uma potência de 60W e grau de polarização de – 60V. No tratamento da superfície com $SF_6$ pretende-se promover a incorporação de átomos de flúor no substrato, promovendo a geração de ligações cruzadas e a cura da resina.

Ensaios preliminares foram realizados com tempo de exposição ao Plasma de 30 minutos de apenas um lado do corpo de prova revestido com RNC, sendo denominados RCP 30 min.

Posteriormente, foi realizada uma modificação nos componentes do equipamento de deposição química por plasma, substituiu-se a fonte de radiofrequência original por outra, proporcionando uma melhor distribuição da potência do plasma. Como consequência, houve uma diminuição do tempo de cura da resina por plasma de 30 para 15 minutos em cada lado do corpo de prova de aço revestido com RNC. Entretanto, foram mantidas as mesmas condições de pressão ($10^{-1}$ Pa), potência (60W) e grau de polarização (– 60V).

Para a cura dos dois lados do corpo de prova foi utilizado um conjunto de 4 suportes cerâmicos mostrados na Figura 42 (a). As Figuras 42 (b) e 42 (c) apresentam, respectivamente, este conjunto de suporte no interior do reator e o corpo revestido com RNC colocado sobre ele. Após 15 minutos de exposição ao plasma, foi feita a exposição da outra superfície do corpo de prova por mais 15 minutos. O suporte com material cerâmico foi utilizado para diminuição da condutividade elétrica e promover cura homogênea em toda a superfície exposta.

Conforme a Tabela 23 (página 116, Resinas e suas respectivas nomenclaturas), a resina à base de LCC curada por plasma por 30 minutos e

curada por plasma por 15 minutos, foram denominadas, respectivamente, RCP 30 min e RCP 15 min.

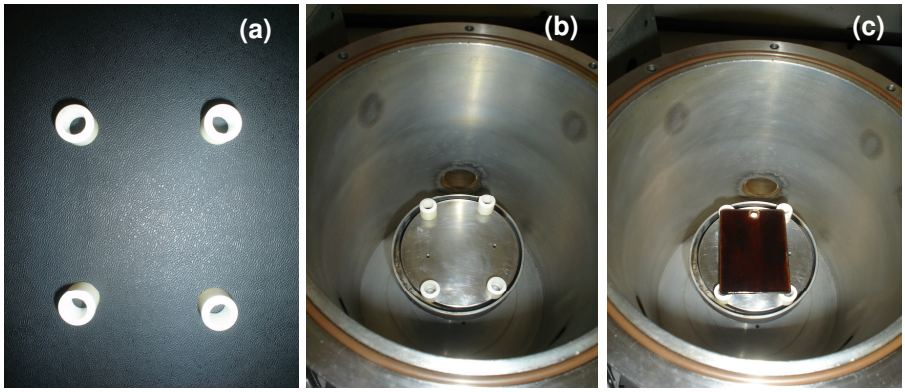


Figura 42. (a) conjunto de 4 suportes cerâmicos, (b) conjunto de 4 suportes cerâmicos no interior do reator e (c) corpo de prova colocado sobre o conjunto de suporte cerâmico no interior do reator de plasma.

## *9.9. Métodos de Caracterização*

### *9.9.1. Análise Térmica (TG/DTG e DSC)*

Para avaliar a estabilidade, decomposição térmica e eficiência do processo de cura das resinas foram utilizadas as técnicas de TG/DTG e DSC. Para TG/DTG as amostras RNC, RC, RColC, RCP e RE, além do LCC e Colofónia, foram analisadas em cadinhos de platina em um equipamento TA, modelo SDT 2960, em atmosfera de nitrogênio, massa de amostra de aproximadamente 5 mg, com razão de aquecimento de 10 ºC $min^{-1}$, na faixa de 30 até 800ºC. O fluxo de nitrogênio utilizado foi de 120 mL $min^{-1}$.

Para a técnica de DSC todas as amostras citadas acima foram analisadas em um equipamento TA, modelo DSC 2010, em atmosfera de nitrogênio, massa de amostra em torno de 5 mg, com razão de aquecimento de 10 ºC $min^{-1}$, utilizando temperatura na faixa de 4 até 200ºC e cadinhos de alumínio. O fluxo de nitrogênio utilizado foi de 80 mL $min^{-1}$.

### *9.9.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)*

Para as análises de AFM foi utilizado um Microscópio Topometrix Accurex IIL (Topometrix, Santa Clara, USA), em modo de contato (para as amostras RColC, RE RC 1,0% p/p HMTA e RCP 15 min) e contato intermitente (para as amostras de RNC, RC 0,5% p/p HMTA e RCP 30 min). Através de dados computacionais, foi possível a obtenção de informações sobre adesão, módulo de elasticidade e ainda imagens das superfícies analisadas.

As amostras analisadas por AFM foram RNC, RC 0,5% p/p HMTA, RC 1,0% p/p HMTA, RColC, RCP 15 min, RCP 30 min e RE. Porém, para a análise da RNC, esta foi aplicada nos corpos de prova com posterior secagem em estufa a 130ºC por 24 horas para obtenção de informações sobre sua superfície.

### *9.9.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro de Infravermelho Perkin Elmer System, modelo 2000 FT-IR, com resolução de 4 $cm^{-1}$ com faixa de número de onda de 4000 a 600 $cm^{-1}$. Foram realizados ensaios de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras RNC, RCol, RC 0,5% p/p HMTA e RCP 30 min.

### *9.9.4. Ensaios de Corrosão*

Primeiramente, as bordas dos corpos de prova foram revestidas com epóxi poliamida pigmentada com alumínio, conforme a Figura 43. Posteriormente, foram

feitas incisões em dois dos três corpos de prova de cada tipo de revestimento produzido, RNC, RColC, RC 1,0% HMTA e RCP 15 min, para avaliação do processo corrosivo que ocorrerá nesta falha em comparação com o revestimento sem falha, conforme a Figura 44.

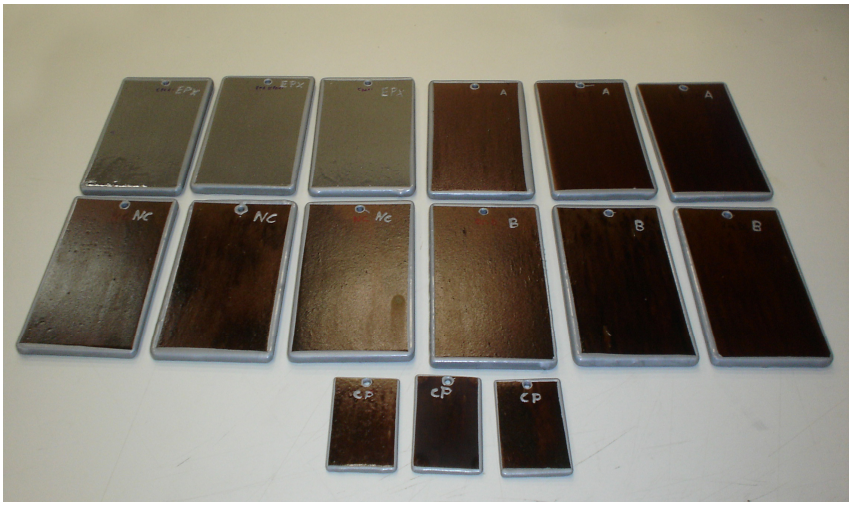


Figura 43. Corpos de prova revestidos com RE, RC 1,0% HMTA, RNC, RColC, e RCP 15 min.

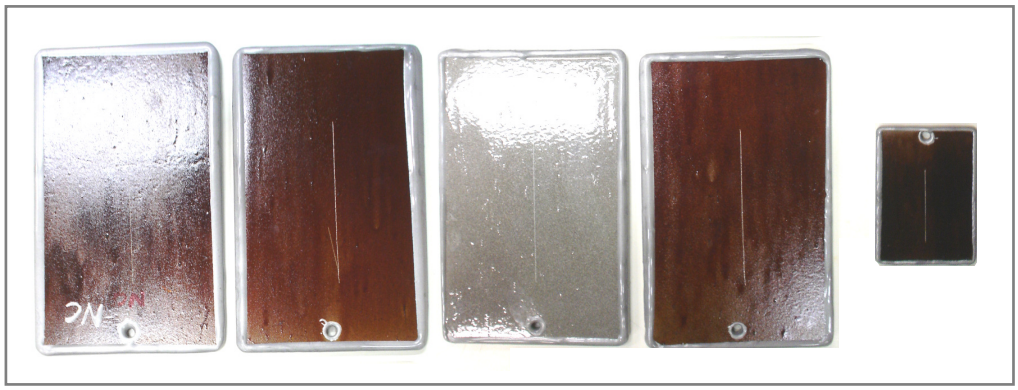

Figura 44. Corpos de prova revestidos com incisões nas RNC, RE, RC 1,0% HMTA, RColC e RCP 15 min.

Devido a limitação em relação ao tamanho dos corpos de prova com RCP 15 min (7,0 x 5,0 x 0,3 cm) para a acomodação nas câmaras dos ensaios

corrosivos, foi necessário a fixação desses em placas com dimensões de 15 x 10 cm com massa epóxi, conforme a Figura 45.

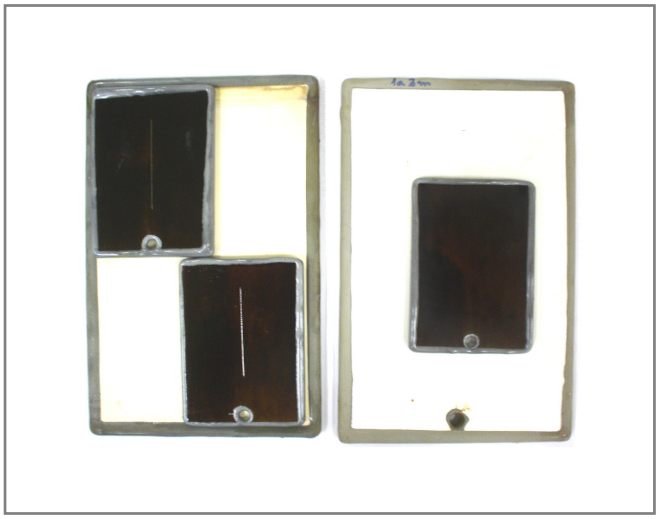

Figura 45. Corpos de prova com RCP 15 min fixados em placas de aço.

A Figura 46 apresenta o ciclo dos ensaios de corrosão realizados, onde todos os corpos de prova revestidos com RNC, RE, RC 1,0% HMTA, RColC, e RCP 15 min, percorreram juntos todas as etapas. O ensaio cíclico de corrosão, composto de 3 ciclos, foi realizado em laboratório expondo-se os corpos de prova à seguinte sequência de condições de agressividade:

- Névoa Salina: 3 dias de exposição em câmara de névoa salina contínua, segundo a norma ASTM B117, Figura 47;
- Baixa temperatura: 1 dia a -10°C, Figura 48;
- Radiação Ultravioleta (UVB): 3 dias de exposição à radiação ultravioleta (8 horas) e condensação de umidade (4 horas), de acordo com a norma ASTM G154, Figura 49.

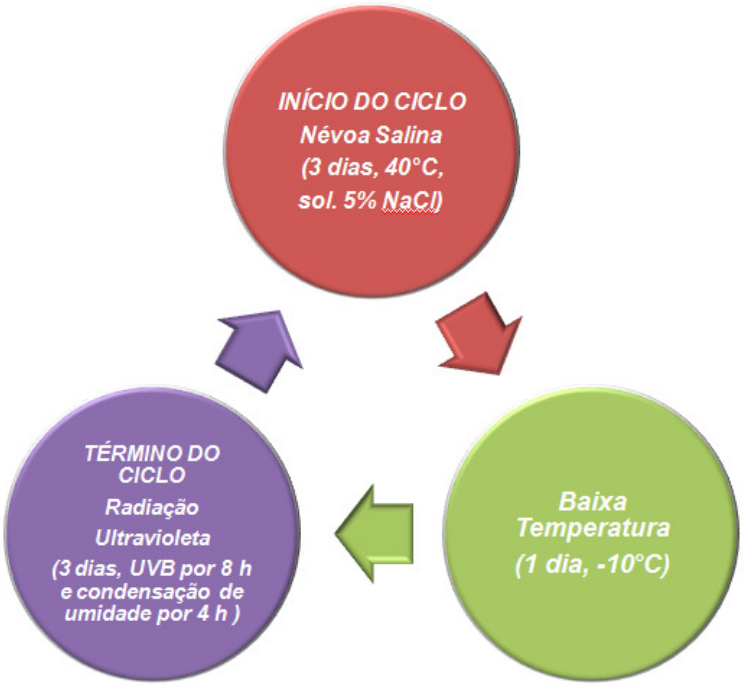


Figura 46. Ciclo dos ensaios de corrosão.

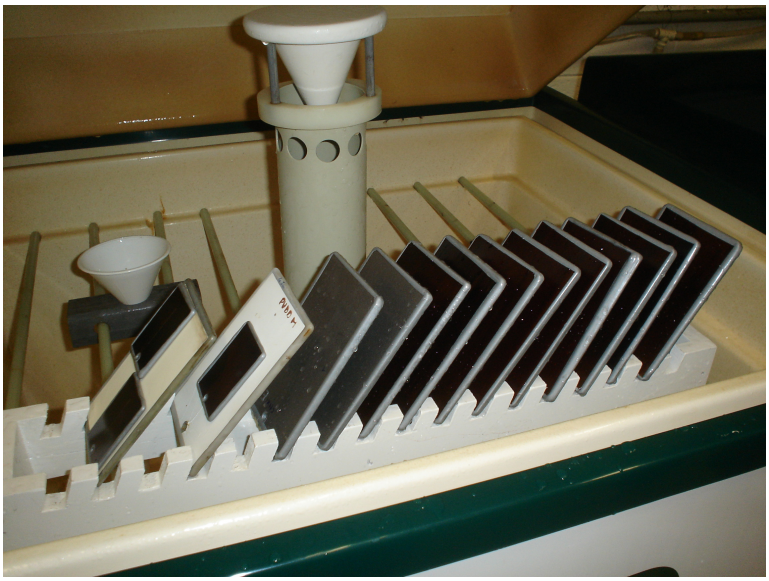

Figura 47. Ensaio de corrosão em câmara de névoa salina das amostras de RNC, RE, RColC, RC 1,0% p/p HMTA e RCP 15 min.

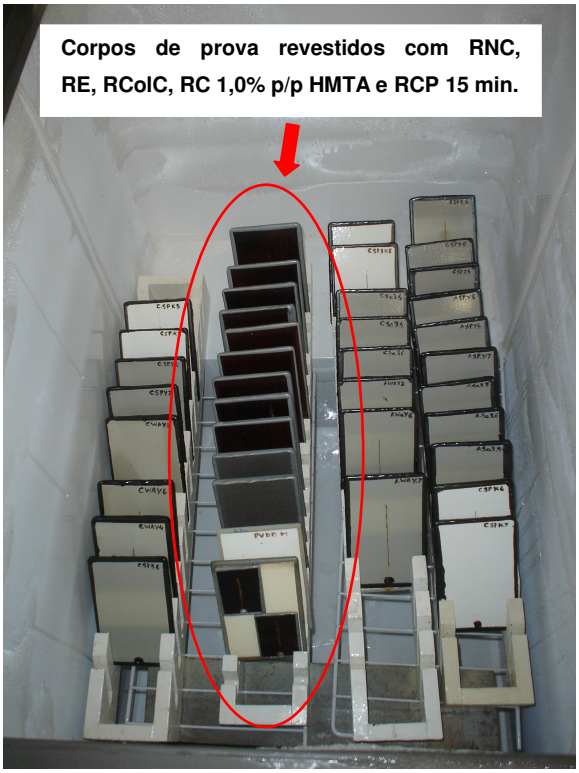


Figura 48. Ensaio de exposição à baixa temperatura (-10°C) das amostras RNC, RE, RColC, RC 1,0% p/p HMTA e RCP 15 min.

Figura 49. Ensaio de corrosão em câmara de radiação ultravioleta das amostras de RNC, RE, RColC, RC 1,0% p/p HMTA e RCP 15 min.

A avaliação do desempenho dos revestimentos foram feitos de acordo com a norma ISO 4628/2 e ISO 4628/3 utilizando os seguintes parâmetros:

- ***Empolamento***: a avaliação foi feita de acordo com a norma ISO 4628/2. No que diz respeito a frequência, a escala varia de 0 a 5. O valor 0 indica ausência de bolhas, enquanto que 5 indica grande quantidade de bolhas. Em relação ao tamanho, a escala varia de 1 (densidade de empolamente zero ou nulo) a 5 (densidade de empolamento denso). Quanto maior o valor, maior é o tamanho da bolha.

- ***Corrosão***: A corrosão foi avaliada de acordo com a norma ISO 4628/3 em função do percentual de área com corrosão por uma escala que varia da seguinte forma: Ri 0 - 0%, Ri 1 - 0,05%, Ri2 - 0,5%, Ri 3 - 1%, Ri4 - 8% e Ri5 - 40 a 50%.

- ***Avanço de corrosão, sob o revestimento, na incisão***: conforme a norma ISO 4628/3 o avanço foi determinado de acordo com a seguinte fórmula:

  Avanço da corrosão na incisão = (d - 0,3) / 2, onde d é o valor médio (mm) correspondente à largura total do avanço de corrosão sob o revestimento. E o valor de 0,3 refere-se ao desconto da largura da incisão.

### *9.9.5. Imersão em Óleo Leve*

Os corpos de prova de aço carbono 1020 revestidos com RC 0,5 % p/p HMTA (Figura 50) e RCP 15 min (Figura 51) foram imersos em óleo leve para avaliar o comportamento do revestimento quando exposto ao petróleo. O corpo de prova revestido com RC 0,5 % p/p HMTA e com RCP 15 min permaneceram submersos em óleo leve no período de março/2008 até a presente data.

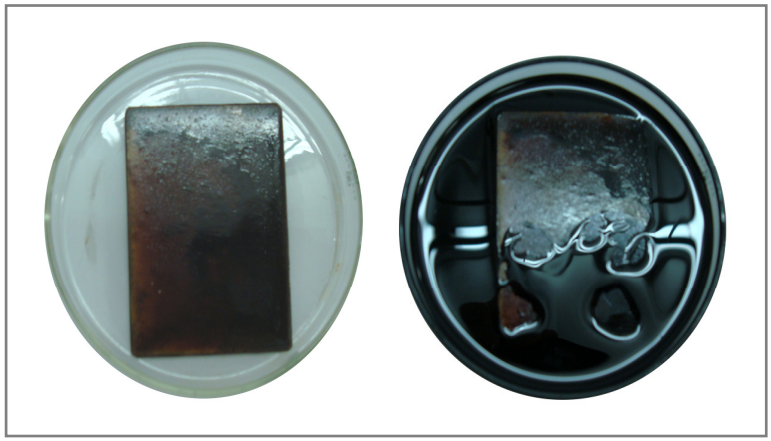

Figura 50. Imersão do corpo de prova de aço carbono 1020 revestidos de RC 0,5 % p/p HMTA em óleo leve.

Figura 51. Imersão do corpo de prova de aço carbono 1020 revestidos de RCP 15 min em óleo leve.

# CAPÍTULO 10

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

# *10. RESULTADOS E DISCUSSÃO*

## *10.1. Síntese das Resinas e Corpos de Prova Revestidos*

A resina fenólica tipo novolac desenvolvida nesta Dissertação foi constituída de LCC e colofónia (produtos naturais) para a proteção anticorrosiva de dutos de petróleo e seus derivados através do processo inovador de cura por Plasma. Trata-se de um revestimento que consiste em uma camada de natureza orgânica imposta sobre a superfície metálica de aço carbono.

Foram sintetizadas resinas fenólicas à base de LCC (RNC) a partir de diferentes razões molares utilizadas entre fenol e LCC. A razão molar considerada promissora, sendo utilizada como referência neste trabalho, foi de 0,6/0,4 fenol/LCC. Na resina sintetizada à base de LCC e colofónia (RCol) foi utilizada razões molares entre fenol, LCC e colofónia de, respectivamente, 0,5/0,4/0,1.

A Figura 52 apresenta os corpos de prova de aço carbono 1020, onde (a) refere-se a este material sem qualquer tipo de tratamento. Já (b) apresenta um exemplo de aço carbono limpo através do jateamento. O corpo de prova (c) apresenta a RC 0,5% p/p HMTA. Finalmente, (d) apresenta RCP 30 min.

A Figura 53 apresenta os corpos de prova de RCP 15 min. Os corpos de prova (a) RNC, (b) RC 1,0% p/p de HMTA, (c) RColC e (d) RE podem ser visualizados na Figura 54.

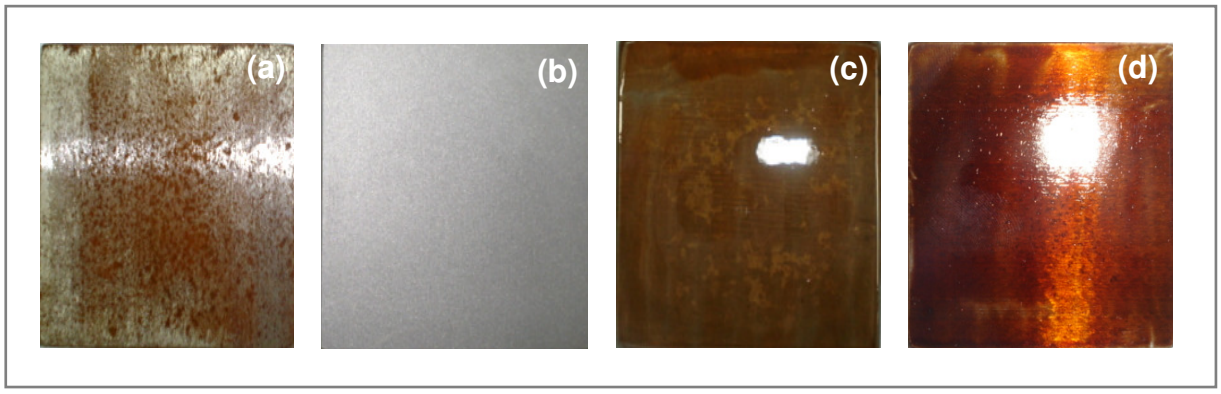


Figura 52. Corpos de Prova, (a) sem tratamento, (b) jateado, (c) RC 0,5% p/p HMTA e (d) RCP 30 min.

Figura 53. Corpos de prova revestido com RCP 15 mim.

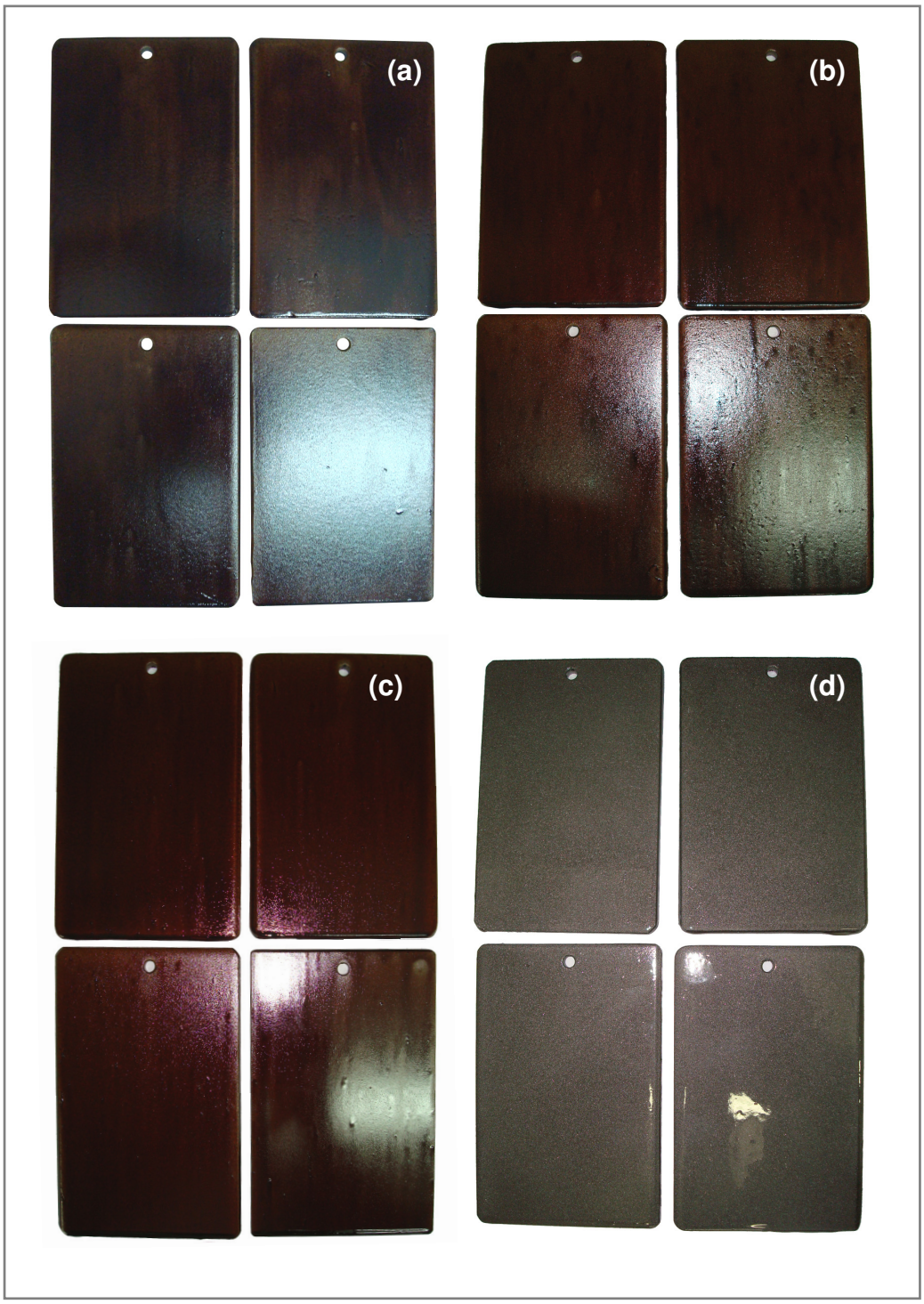


Figura 54. Corpos de prova revestidos com (a) RNC, (b) RColC (c) RC 1,0% p/p HMTA e (d) RE.

Foram preparados um total de 27 corpos de prova revestidos com RNC, RE, RC 0,5% p/p HMTA, RC 1,0 % p/p HMTA, RCP 30 min e RCP 15 min.

### *10.2. Análise Térmica*

Para um melhor entendimento da estabilidade térmica das resinas sintetizadas e dos revestimentos nos corpos de prova, optou-se caracterizar por Análise Térmica. Na Tabela 23 (página 118) são apresentados os tipos de resinas (sintetizadas e comercial) utilizadas com suas respectivas nomenclaturas adotadas nesta Dissertação.

A Análise Térmica é uma importante ferramenta para análise de resinas, pois fornece informações sobre estabilidade térmica, compatibilidade, temperaturas de transição vítrea ($T_g$) e de fusão ($T_m$), assim como outros fenômenos que poderão influenciar o desempenho do revestimento.

As técnicas de Análise Térmica utilizadas nesta Dissertação foram Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencia (DSC).

#### *10.2.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)*

A Termogravimetria é uma técnica que desempenha um papel relevante sendo muito aplicada em análises de resinas e materiais poliméricos. Pela TG é possível monitorar a perda ou ganho da massa da amostra em função do tempo ou da temperatura, avaliar a estabilidade térmica do material polimérico (ou a falta) e fornecer dados sobre a degradação térmica com geração de informações quantitativas e sequencial dos estágios que ocorrem durante os diferentes intervalos de temperatura.

De acordo com a Termogravimetria Derivada, técnica obtida de forma simultânea a TG, é possível obter a confirmação dos estágios de perda de massa do material, além da determinação da temperatura onde ocorre a velocidade máxima de degradação do material.

Foram analisadas por TG/DTG as seguintes amostras, LCC, RNC, Colofónia, RCol, RColC, RE, RC 0,5% p/p HMTA, RC 1% p/p HMTA, RCP 15 min e RCP 30 min.

A Figura 55 apresenta a curvas TG/DTG do Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC). Na curva TG é possível observar dois estágios de decomposição. O primeiro estágio, com 65% de perda de massa, é referente a cardanol e outros fenóis na temperatura por volta de 220°C. O segundo estágio com 28% de perda de massa, na temperatura em torno de 400ºC, é relativo a decomposição de compostos pesados. Foi possível visualizar um resíduo de 4% em 800 ºC. De acordo com DTG, houve a confirmação dos dois estágios de decomposição da TG e a velocidade onde a decomposição térmica foi máxima ocorreu em 270ºC.

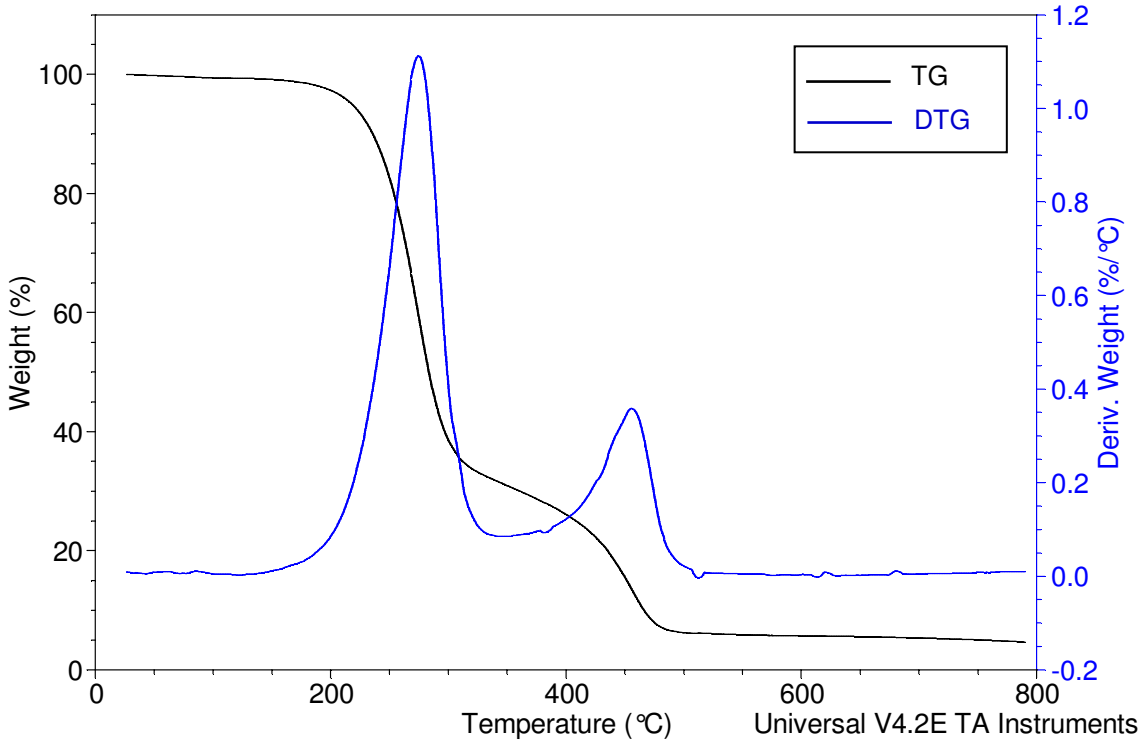


Figura 55. Curvas TG/DTG do LCC.

Na Figura 56 é possível observar as curvas TG/DTG da resina à base de LCC não curada (RNC). A curva TG apresentou três estágios de decomposição. O primeiro refere-se a 28% de perda de umidade na faixa de 100ºC. O segundo, em 250ºC é relativo a perda dos fenóis do LCC e o terceiro estágio de decomposição, na faixa de 300 a 400ºC, revela 50% de perda de massa dos compostos mais pesados. O resíduo em 800°C foi de 3%. A curva DTG confirmou os dois estágios de decomposição da TG e a velocidade onde a decomposição térmica foi máxima ocorreu em 450ºC.

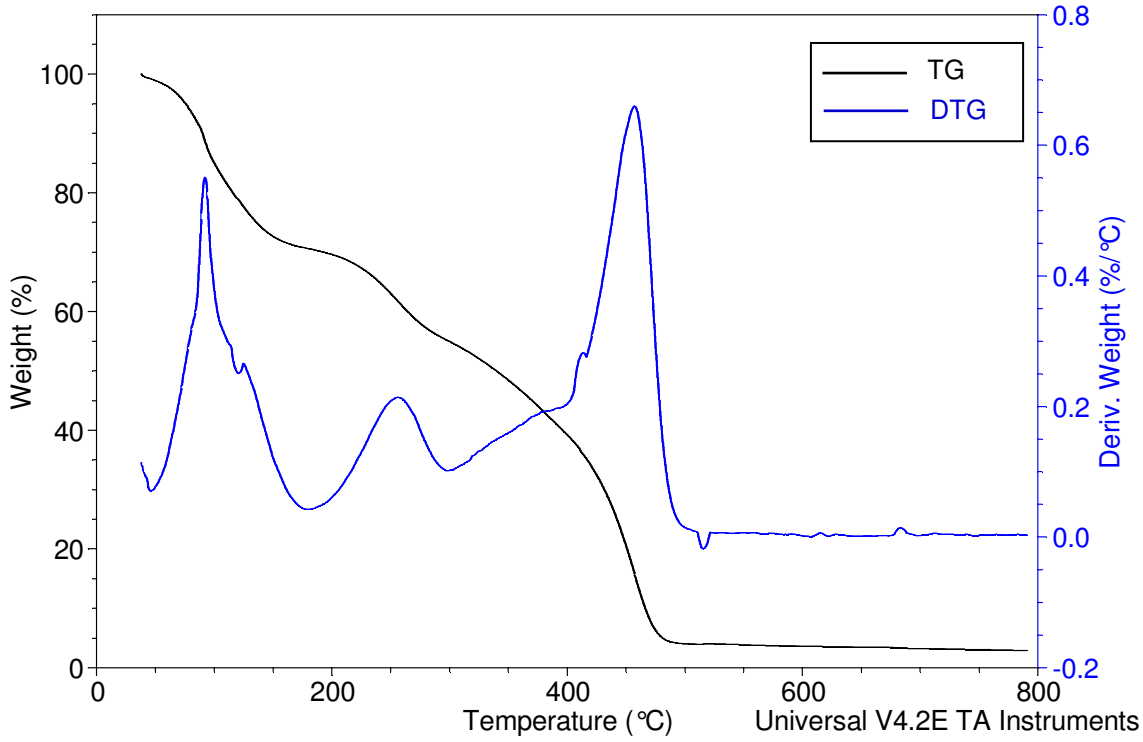


Figura 56. Curvas TG/DTG da RNC.

As curvas TG/DTG da colofónia são apresentadas na Figura 57. O estágio principal de decomposição da curva TG ocorreu em torno de 250ºC e pode ser atribuído a decomposição dos ácido abiético e pimárico (componentes majoritários). A perda de massa registrada pela TG refere-se a 92% da massa total da amostra. A curva DTG apresentou um suave estágio na temperatura de

100 ºC e o estágio principal de decomposição onde a velocidade de decomposição foi máxima ocorreu em 280ºC.

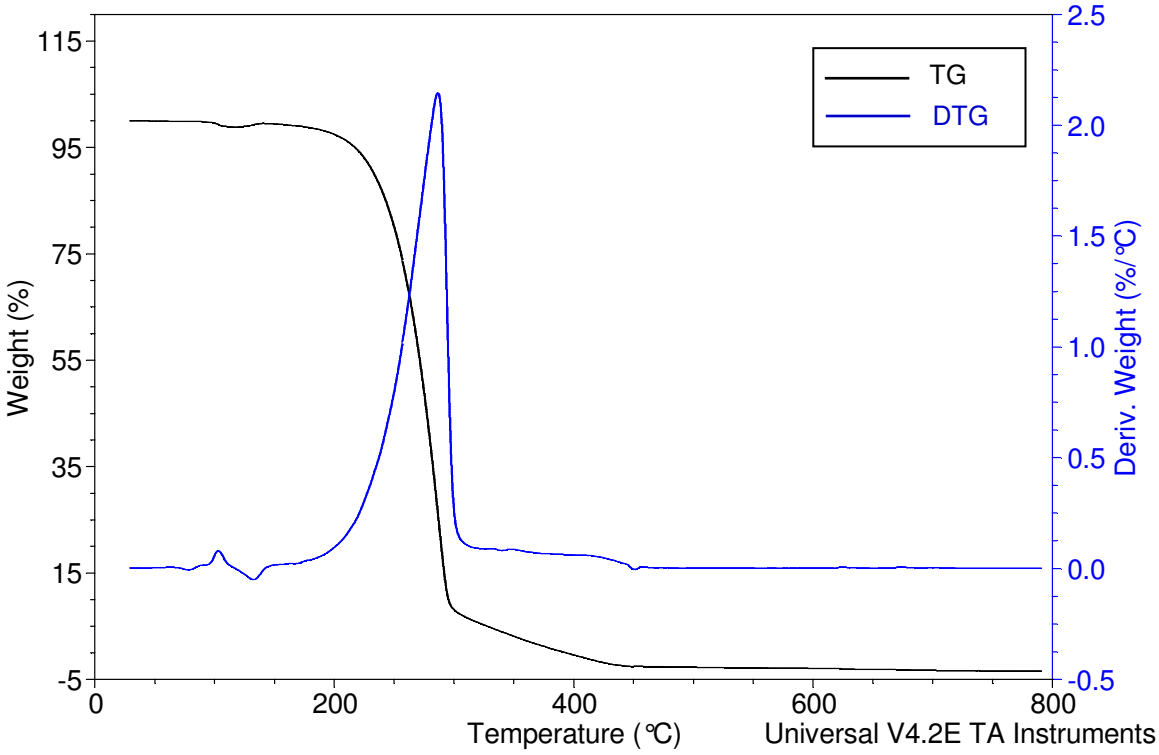


Figura 57. Curvas TG/DTG da colofónia.

A Figura 58 mostra as curvas TG/DTG da resina à base de LCC e colofónia (RCol), resina à base de LCC com introdução de 10% de colofónia em sua composição. A TG apresenta três estágios de decomposição. O primeiro relativo à perda de umidade (18%) na faixa de 100ºC. O segundo estágio de decomposição refere-se a 20% de perda de massa de fenóis e ácidos em torno de 200ºC. O terceiro estágio de decomposição é relativo a 47% de perda de massa referente à decomposição da resina em 410 ºC. A curva DTG confirmou os três estágios mostrados na TG e o último estágio apresentou a velocidade máxima de decomposição térmica em 450ºC.

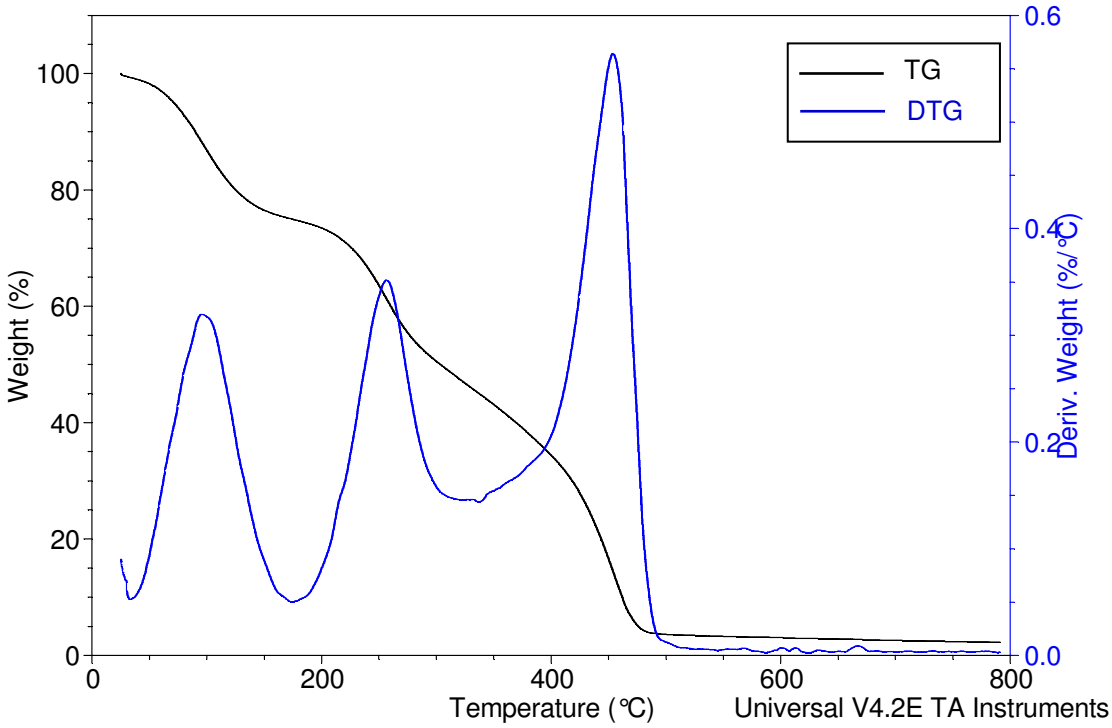


Figura 58. Curvas TG/DTG da RCol.

As curvas TG/DTG da resina à base de LCC e colofónia curada (RColC) encontram-se ilustradas na Figura 59. A curva TG apresentou apenas um estágio com temperatura inicial de decomposição em 220°C e temperatura final de decomposição em 495°C com 77% de perda de massa relativo a decomposição da resina. A curva DTG exibiu um ombro em 275ºC sugerindo a presença de fenóis e ácidos, além do estágio de decomposição referente a compostos mais pesados, em 450ºC, correspondendo a velocidade máxima de decomposição.

A Figura 60 apresenta a sobreposição das curvas TG da RCol e da RColC, evidenciando a maior estabilidade térmica da resina após a cura.

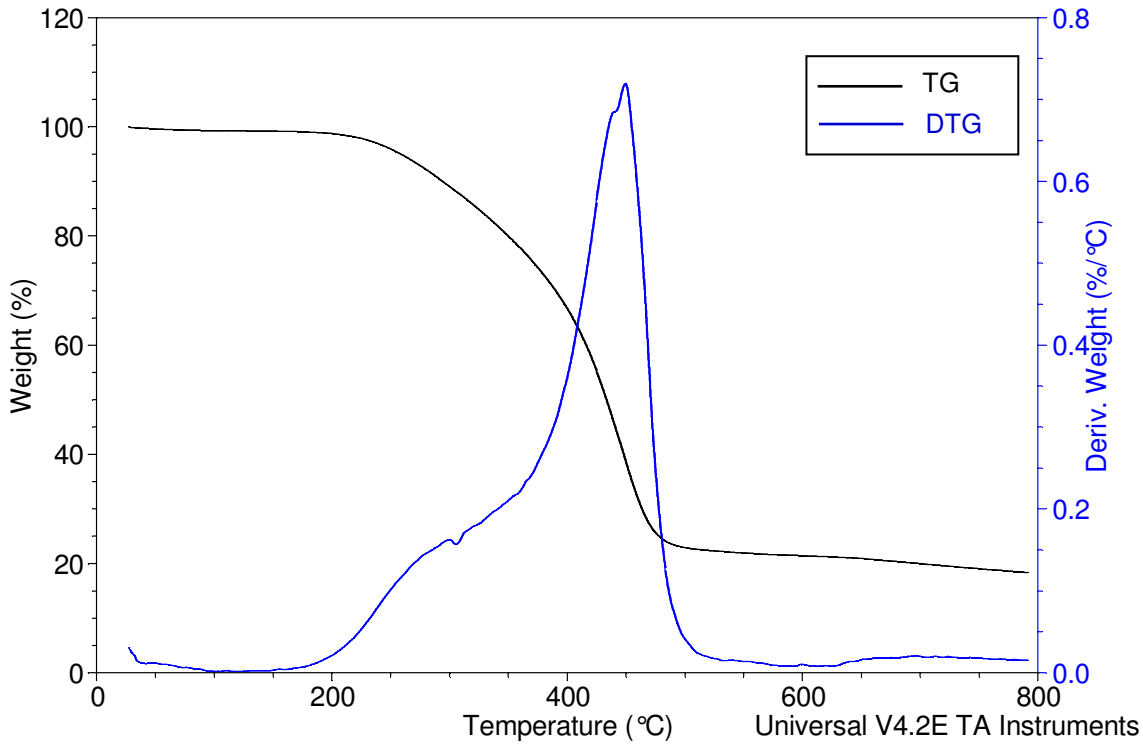


Figura 59. Curvas TG/DTG da RColC.

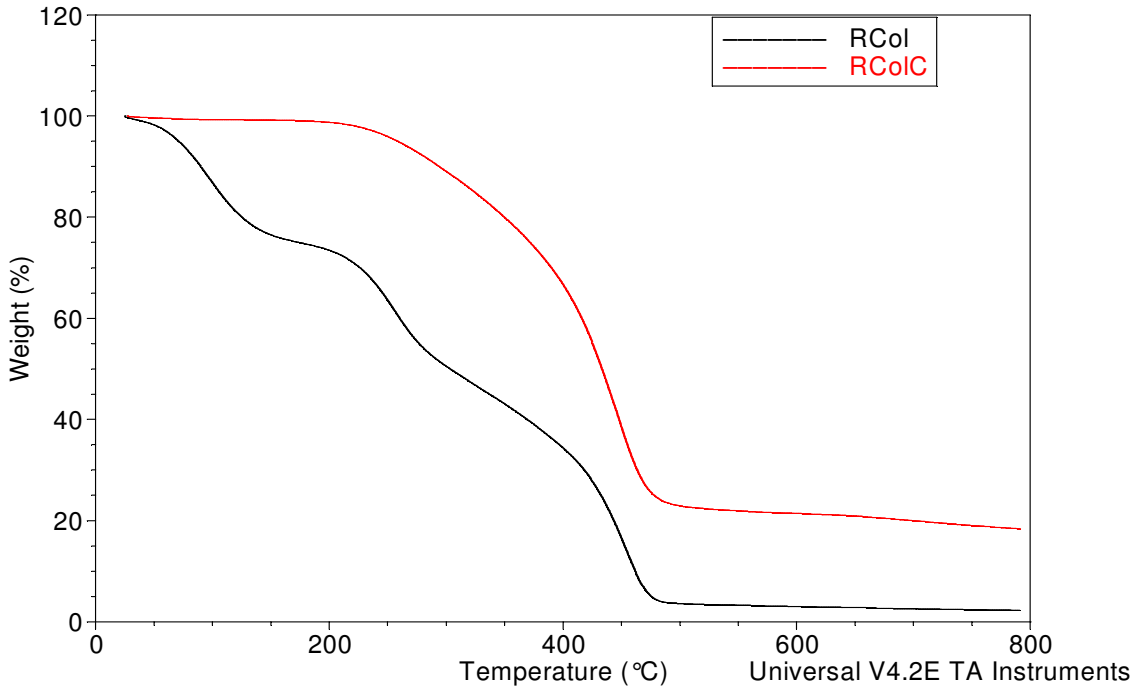


Figura 60. Sobreposição das curvas TG da RCol e RColC.

A Figura 61 mostra as curvas de TG/DTG da resina epóxi comercial (RE). Pela curva TG é possível visualizar dois estágios de decomposição. O primeiro estágio de decomposição com início em 100°C e com 12% de perda de massa de umidade e solventes. Já o segundo estágio de decomposição na faixa de 320°C está relacionado a 70% de perda de massa da resina epóxi. Pode-se observar um resíduo de 12% na temperatura de 800°C referente aos inorgânicos. A curva DTG confirmou os dois estágios mostrados na TG e o último apresentou a velocidade máxima de decomposição térmica em 370ºC.

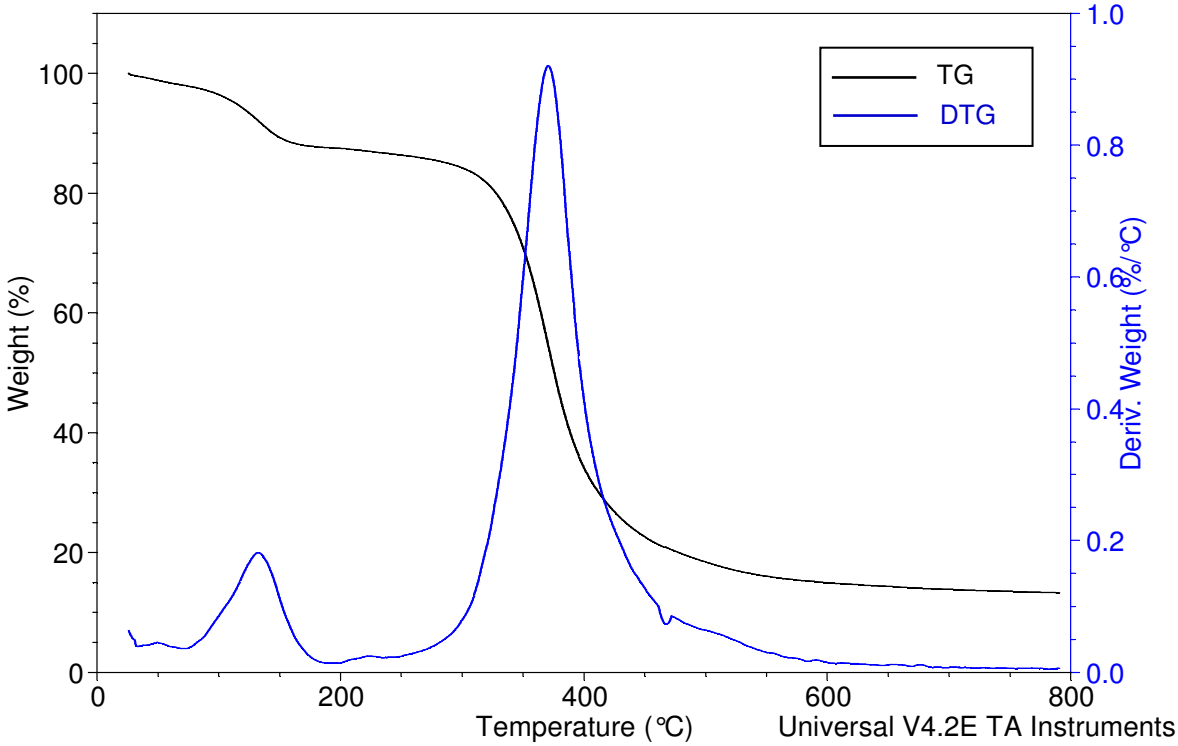


Figura 61. Curvas TG/DTG da RE comercial.

À resina à base de LCC não curada (RNC) foi adicionado HMTA para o processo de reticulação e obtenção da resina curada. A Figura 62 apresenta as curvas TG/DTG da RC 0,5% p/p HMTA. É possível visualizar o estágio principal de decomposição com 83% de perda de massa relacionado a decomposição da resina em 430°C. A curva DTG mostra um suave estágio na temperatura de

260°C e evidencia que a velocidade máxima de decomposição ocorreu em 450°C. Já a curva TG da RC 1,0% p/p HMTA (Figura 63) apresenta um único estágio de decomposição térmica, na temperatura de 430°C referente a 86% de decomposição da resina e um resíduo de 12% em 800°C. A sobreposição das curvas TG da RC 0,5% p/p HTMA e da RC 1,0% p/p HMTA está ilustrada na Figura 64, onde é possível visualizar que a RC 1,0% p/p HMTA apresentou maior estabilidade térmica do que a RC 0,5% p/p HMTA.

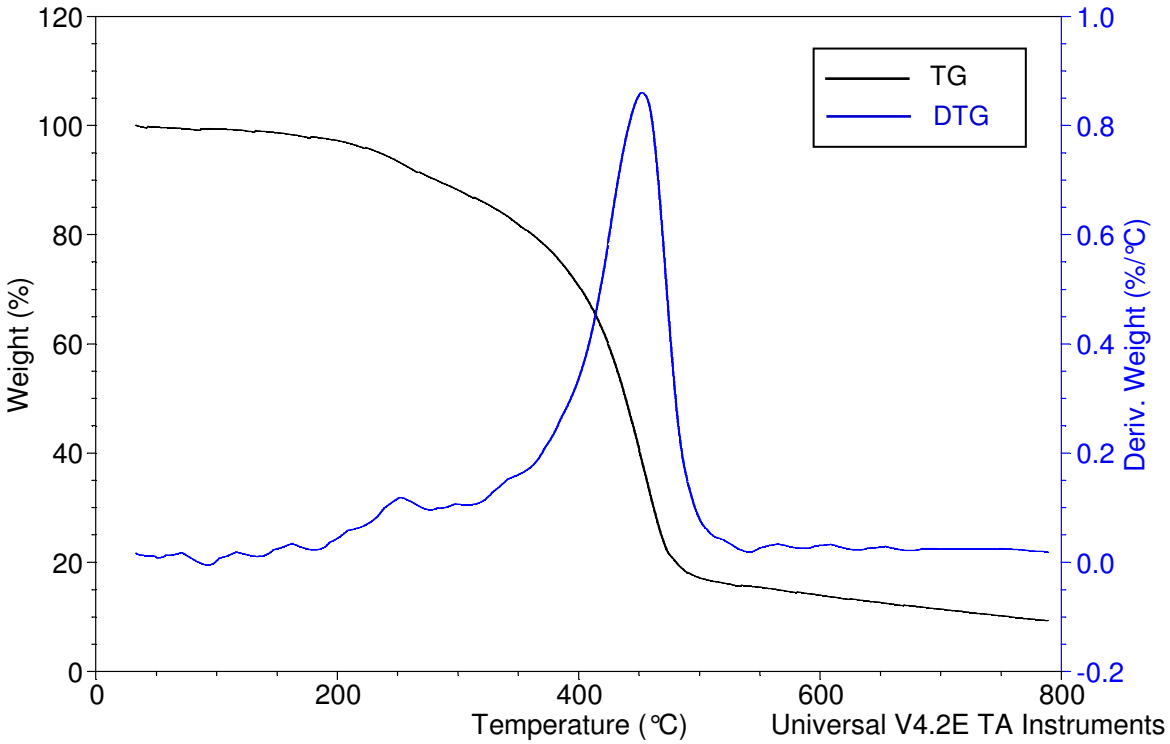


Figura 62. Curvas TG/DTG da RC 0,5% p/p HMTA.

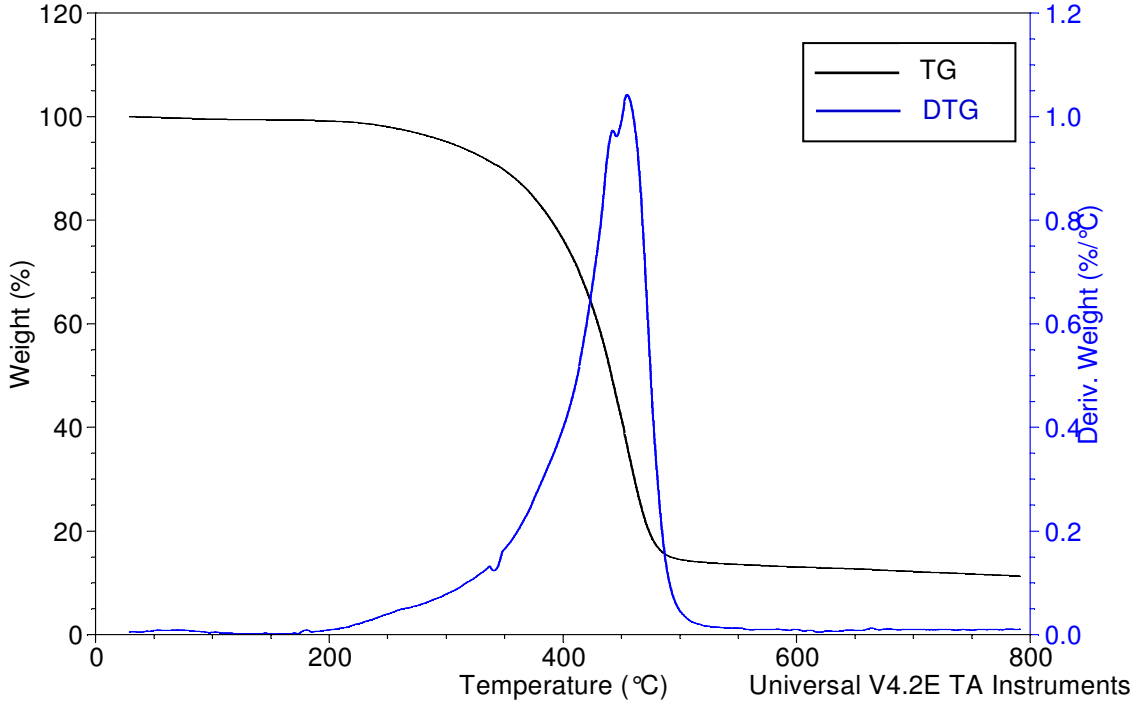


Figura 63. Curvas TG/DTG de RC 1,0% p/p HMTA.

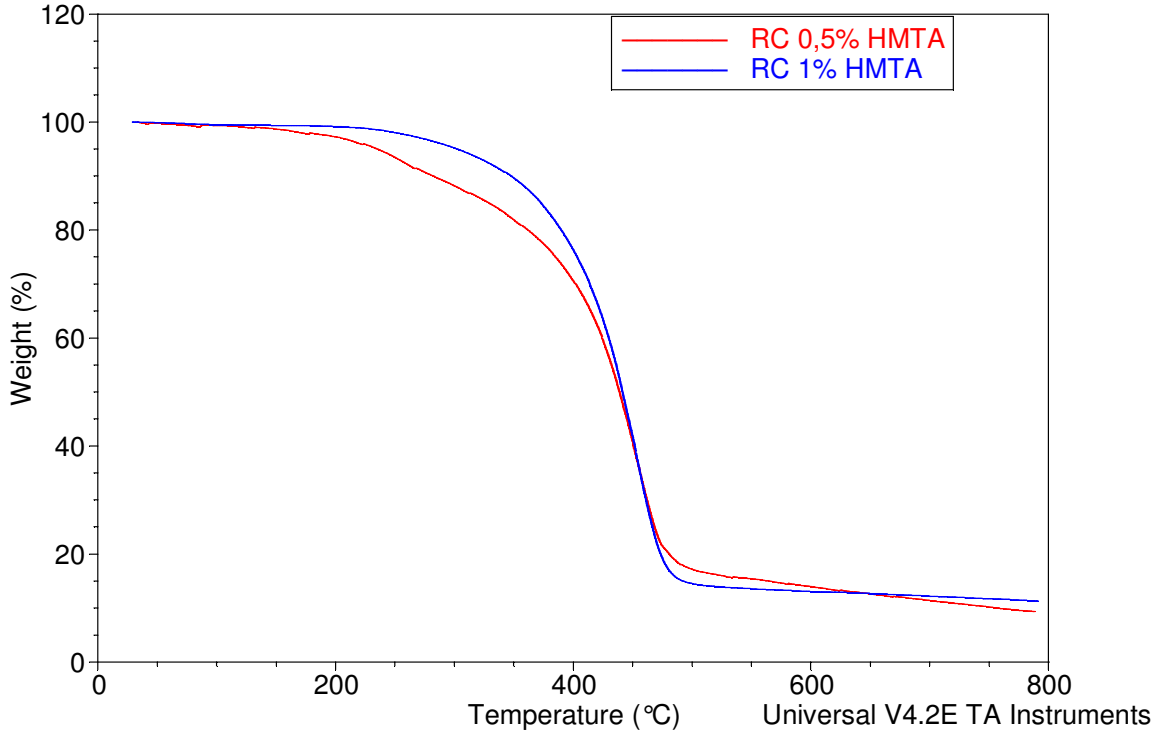


Figura 64. Sobreposição das curvas TG de RC 0,5% HMTA e RC 1,0% HMTA.

A resina curada por plasma (RCP) foi obtida pela cura por plasma da RNC durante 30 minutos e 15 minutos. Pela curva TG da RCP 30 min (Figura 65) foi possível perceber dois estágios principais de decomposição. O primeiro refere-se à perda de fenóis do LCC à 230ºC com 10% de perda de massa. O segundo estágio de decomposição está relacionado à decomposição da resina em 450ºC apresentando 60% de perda de massa. A curva de DTG mostra três estágios de decomposição nas temperaturas de 120ºC, 230ºC e o último estágio principal apresentaou o máximo de velocidade de decomposição em torno de 440°C.

A curva TG RCP 15 min (Figura 66) apresentou um estágio de decomposição com 80% de perda de massa referente à decomposição da resina e um resíduo de 15%. A curva de DTG apresenta um pico duplo nas temperaturas de 440 e 460ºC de velocidade máxima de decomposição. A sobreposição das curvas TG da RCP 30 min e RCP 15 min são exibidas na Figura 67.

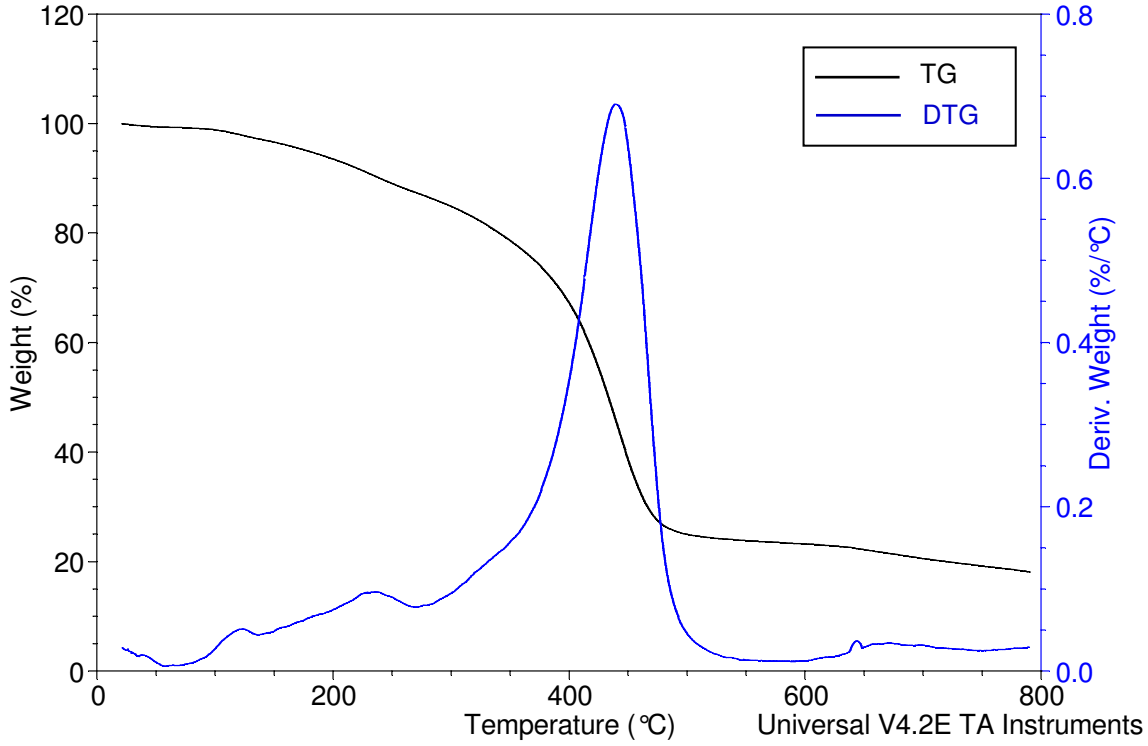


Figura 65. Curvas TG/DTG de RCP 30 min.

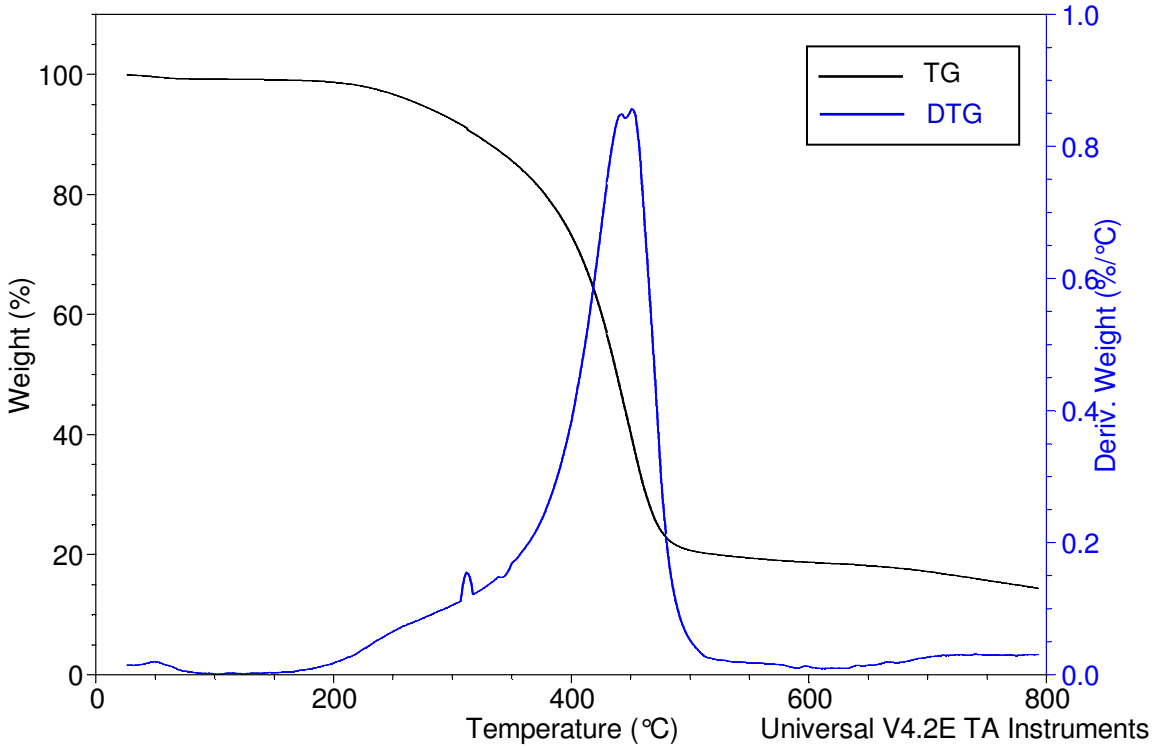


Figura 66. Curvas TG/DTG de RCP 15 min.

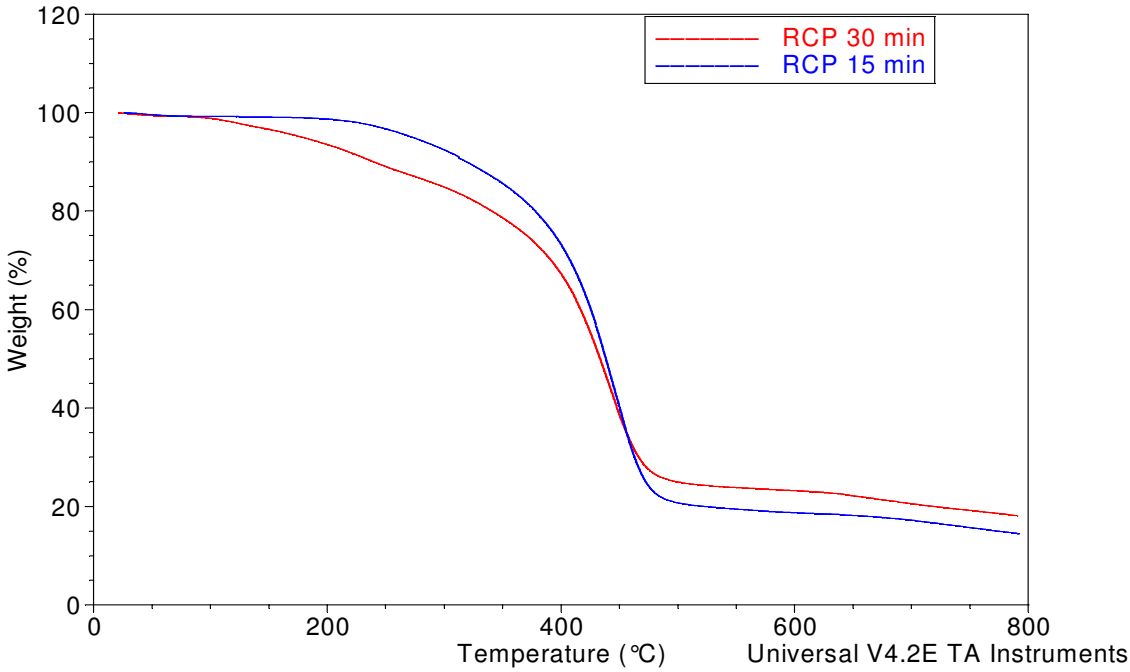


Figura 67. Sobreposição das curvas TG de RCP 30 min e RCP 15 min.

Para efeito de comparação entre as resinas curadas e avaliando-se em relação ao processo de cura com HMTA, a RC com 1% p/p apresentou maior

estabilidade térmica, devido à maior concentração desta substância utilizada no processo de cura, quando comparada com a RC 0,5% p/p HMTA. Referindo-se ao processo de cura por plasma, a amostra RCP 15 min demonstrou maior estabilidade térmica em relação à RCP 30 min. Isso pode ser justificado pelo fato da substituição feita na fonte de radiofreqüência ter proporcionado melhor distribuição da potência do plasma em 15 minutos de exposição em cada lado da superfície do revestimento.

A Figura 68 apresenta a sobreposição das curvas TG dos diferentes processos de cura mais eficientes, RC 1% p/p HMTA e RCP 15 min, além de, RColC e RE. A resina epóxi mostrou-se com menor estabilidade térmica e a RC 1% p/p HMTA demonstrou maior estabilidade térmica dentre todas as amostras testadas. A RC 1% p/p HMTA apresentou estabilidade térmica ligeiramente superior a RCP 15 min. Ou seja, a ordem crescente de estabilidade térmica observada é RE < RColC < RCP 15 min < RC 1% p/p HMTA. Para efeito comparativo as Figuras 69 e 70 apresentam, respectivamente, as sobreposições das curvas TG e DTG das RE, RC 0,5% p/p HMTA, RC 1% p/p HMTA, RCP 15 min, RCP 30 min, RColC.

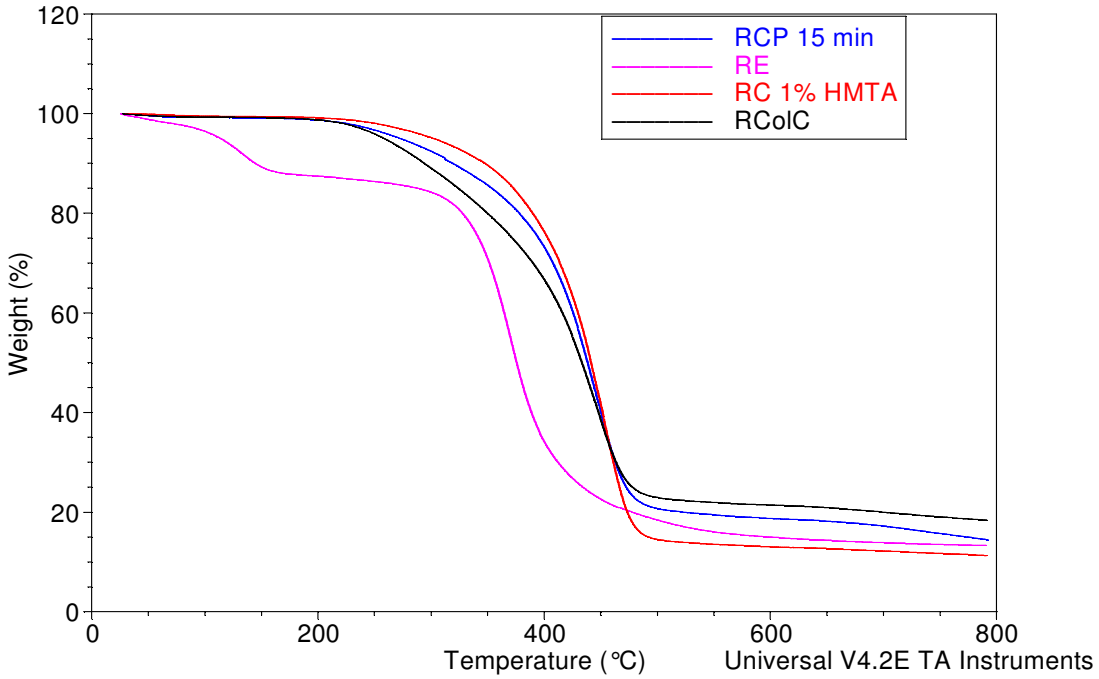


Figura 68. Sobreposição das curvas TG da RC 1%HMTA, RCP 15 min, RColC e RE.

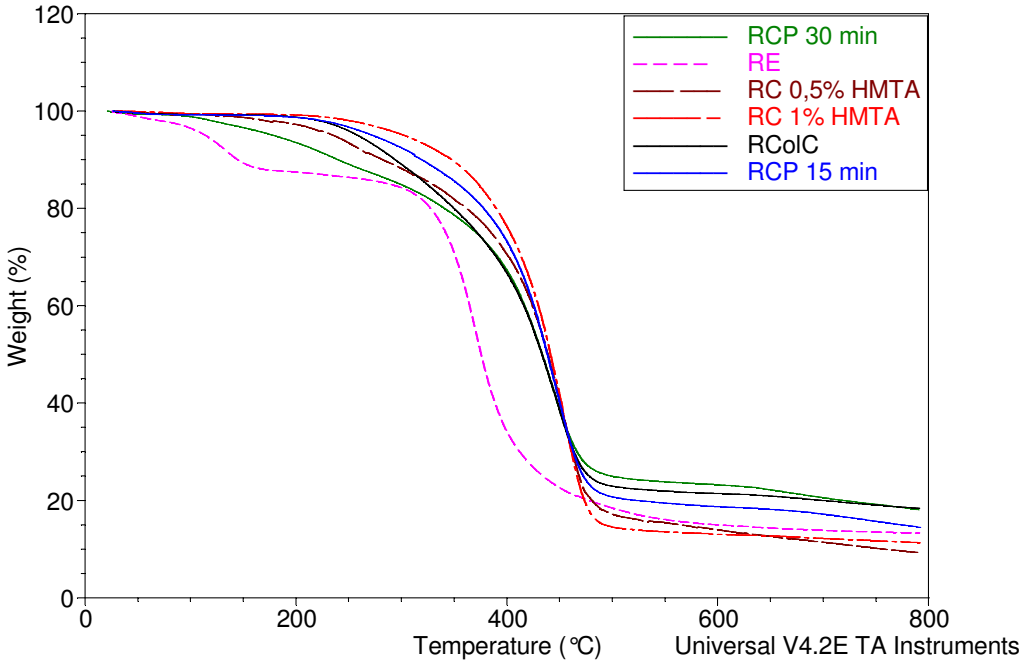


Figura 69. Sobreposição das curvas TG da RE, RC 0,5% p/p HMTA, RC 1% p/p HMTA, RCP 15 min, RCP 30 min, RColC.

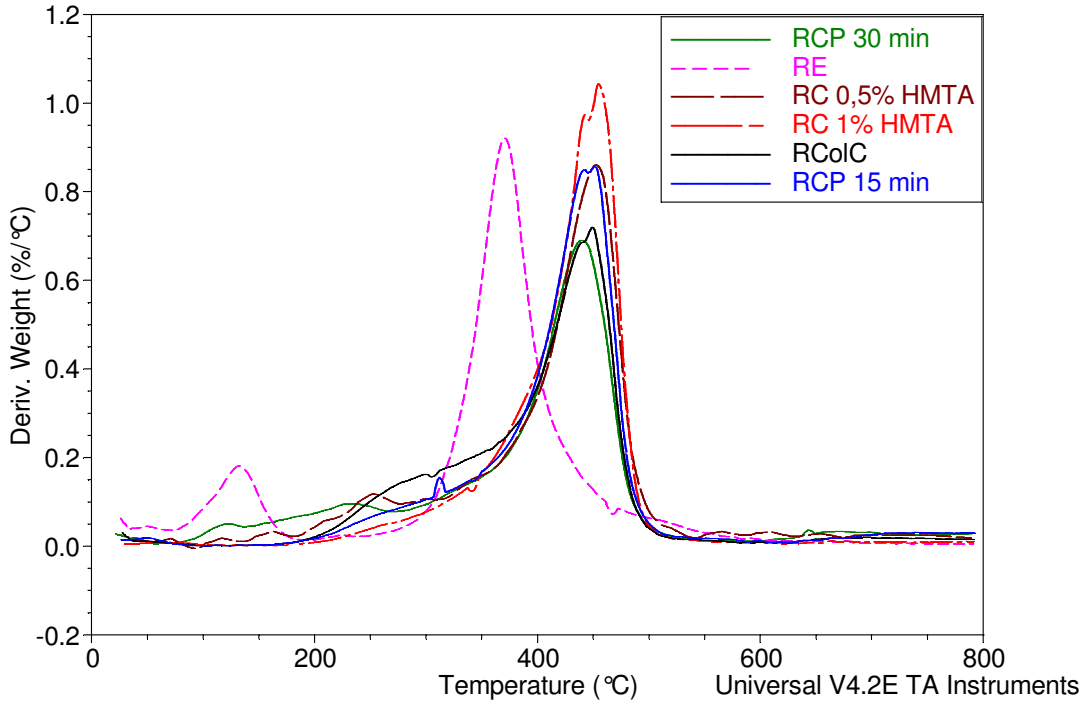


Figura 70. Sobreposição das curvas DTG da RE, RC 0,5% p/p HMTA, RC 1% p/p HMTA, RCP 15 min, RCP 30 min, RColC.

A Tabela 24 reúne os dados de Ti, TDF (Temperatura Final de Decomposição) e TMD (Temperatura Máxima de Decomposição), perda de

massa e resíduo a 800°C obtidos a partir das curvas TG/DTG das amostras, LCC, RNC, colofónia, RCol, RcolC, RE, RC 0,5% p/p HMTA, 1,0% p/p HMTA, RCP 30 min e RCP 15 min.

Tabela 24. Dados sobre resultados de TG/DTG das amostras analisadas.

| AMOSTRAS | | DECOMPOSIÇÃO | Ti (°C) | TFD (°C)* | PERDA DE MASSA (%) | TMD (°C)* | RESÍDUO A 800°C (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | TG | TG | TG | TG | DTG | TG |
| LCC | 1°Estágio | Fenóis | 185 | 312 | 65 | 270 | 4 |
| | 2°Estágio | Pesados | 310 | 440 | 28 | | |
| RNC | 1°Estágio | Umidade | 45 | 163 | 28 | 450 | 3 |
| | 2°Estágio | Fenóis | 195 | 275 | 12,5 | | |
| | 3°Estágio | Resina | 300 | 490 | 50 | | |
| Colofónia | 1°Estágio | Ácidos Abiético e Pimárico | 190 | 300 | 92 | 280 | - |
| | 2°Estágio | Compostos Neutros | 307 | 425 | 8 | | |
| RCol | 1°Estágio | Umidade | 40 | 145 | 18 | 450 | 2,5 |
| | 2°Estágio | Fenóis e Ácidos | 182 | 270 | 20 | | |
| | 3°Estágio | Resina | 290 | 480 | 47 | | |
| RColC | | Resina | 220 | 495 | 77 | 450 | 18 |
| RE | 1°Estágio | Umidade e Solventes | 40 | 170 | 12 | 370 | 13 |
| | 2°Estágio | Resina | 290 | 550 | 70 | | |
| RC 0,5% HMTA | | Resina | 200 | 500 | 83 | 450 | 9 |
| RC 1,0% HMTA | | Resina | 250 | 500 | 86 | 450 | 12 |
| RCP 30 min | 1°Estágio | Fenóis | 120 | 245 | 10 | 440 | 18 |
| | 2°Estágio | Resina | 263 | 495 | 60 | | |
| RCP 15 min | | Resina | 200 | 500 | 80 | 460 | 14,8 |

* TDF: Temperatura Final de Decomposição

*TMD: Temperatura Máxima de Decomposição

### *10.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

A técnica DSC monitora a variação do fluxo de calor em função do tempo ou da temperatura com grande aplicação em estudos de resinas e materiais poliméricos. É um método efetivo para determinação da temperatura de transição vítrea ($T_g$), geração de informações sobre a cura de resinas fenólicas, além de outras.

Para análise das resinas curadas foi utilizada a segunda corrida de DSC das seguintes amostras, colofónia, RC 1% p/p HMTA, RCP 15 min, RE e RCol, para obtenção de curvas com melhor resolução. Exceto para RNC, RCol, RC 0,5% HMTA e RCP 30 min, onde a primeira corrida foi utilizada.

Em relação à resina à base de LCC não curada, MOTHÉ e colaboradores (2007) mostram na curva de DSC a presença de $T_g$ (temperatura de transição vítrea) em 17,52 °C de uma amostra de resina fenólica sintetizada com 100% p/p de LCC. Nesta Dissertação, foi utilizado 40% de LCC na composição da RNC. A curva DSC da RNC é ilustrada na Figura 71, onde é possível visualizar, até a temperatura de análise, apenas um evento exotérmico sugerindo processo de cura em 175°C.

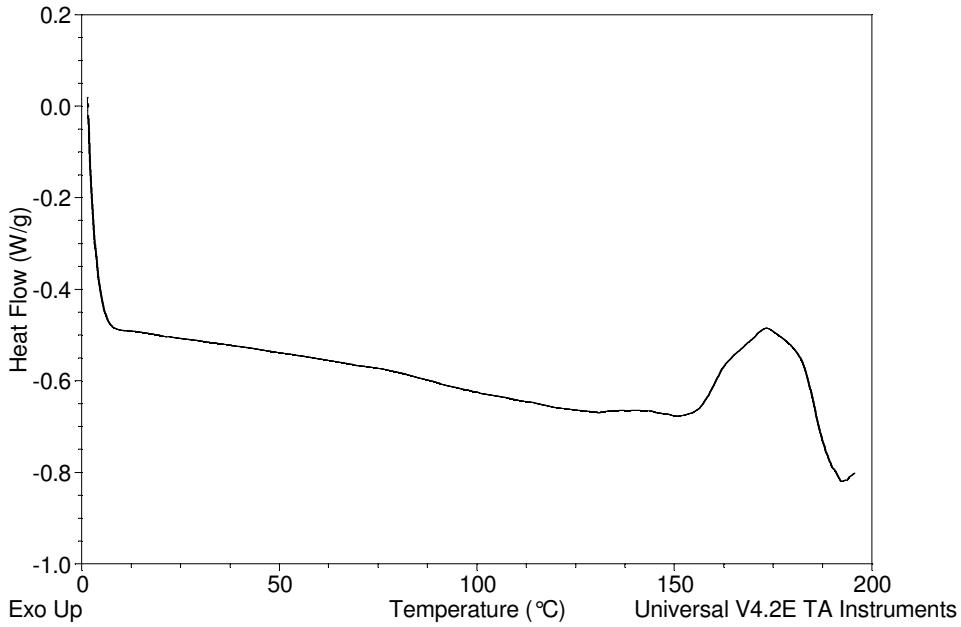


Figura 71. Curva DSC da RNC (1ª corrida).

Na Figura 72 são exibidas as curvas DSC da amostras de colofónia, resina à base de LCC e colofónia (RCol, 1ª corrida) e resina à base de LCC e colofónia curada com HMTA (RColC). A curva DSC da colofónia, utilizada na composição da resina RColC com uma proporção de 10%, apresentou temperatura de transição vítrea em 32°C, indicando o início da mobilidade da fase amorfa deste material.

Já a RCol mostrou um evento exotérmico por volta de 160°C, enquanto que a curva DSC da RColC apresentou uma temperatura de transição vítrea em aproximadamente 100°C.

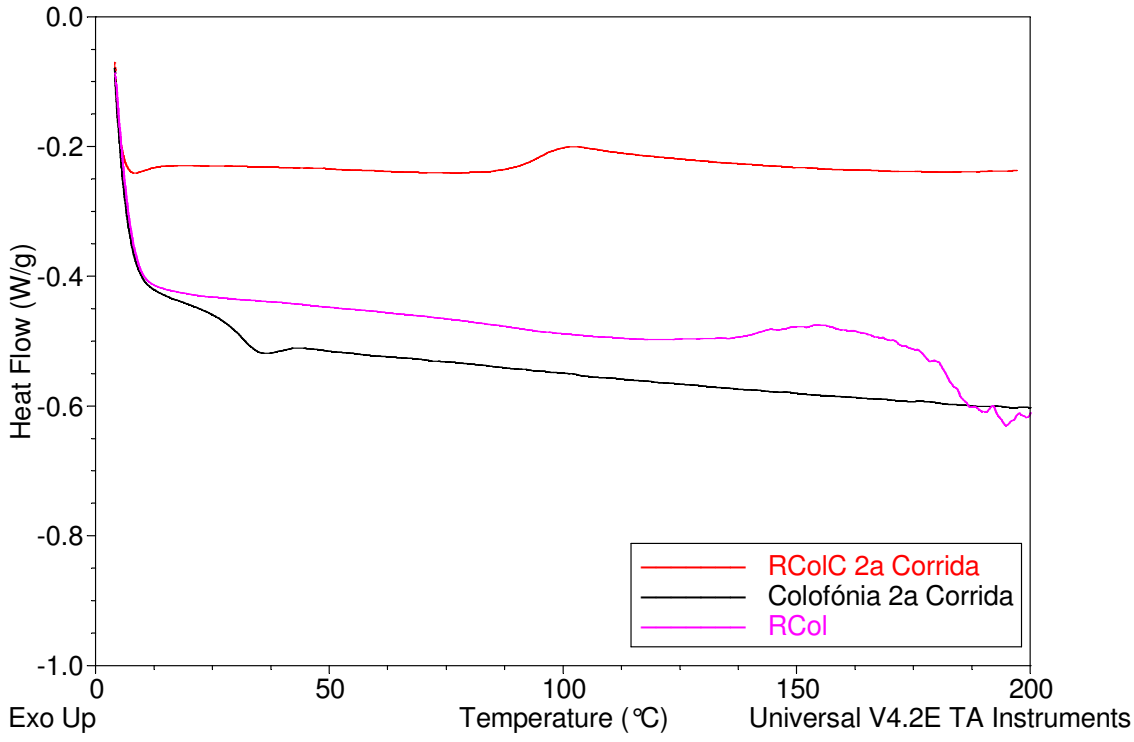


Figura 72. Sobreposição das curvas DSC da Colofónia, RCol (1ª corrida) e RColC.

De acordo com Lee e Neville (1967), a temperatura de transição vítrea da resina epóxi ocorre em 75°C. Na Figura 73 é ilustrada a curva DSC da Resina epóxi comercial (2ª corrida) onde é possível visualizar a temperatura de transição

vítrea em 72°C, indicando o início da mobilidade molecular da fase amorfa deste material.

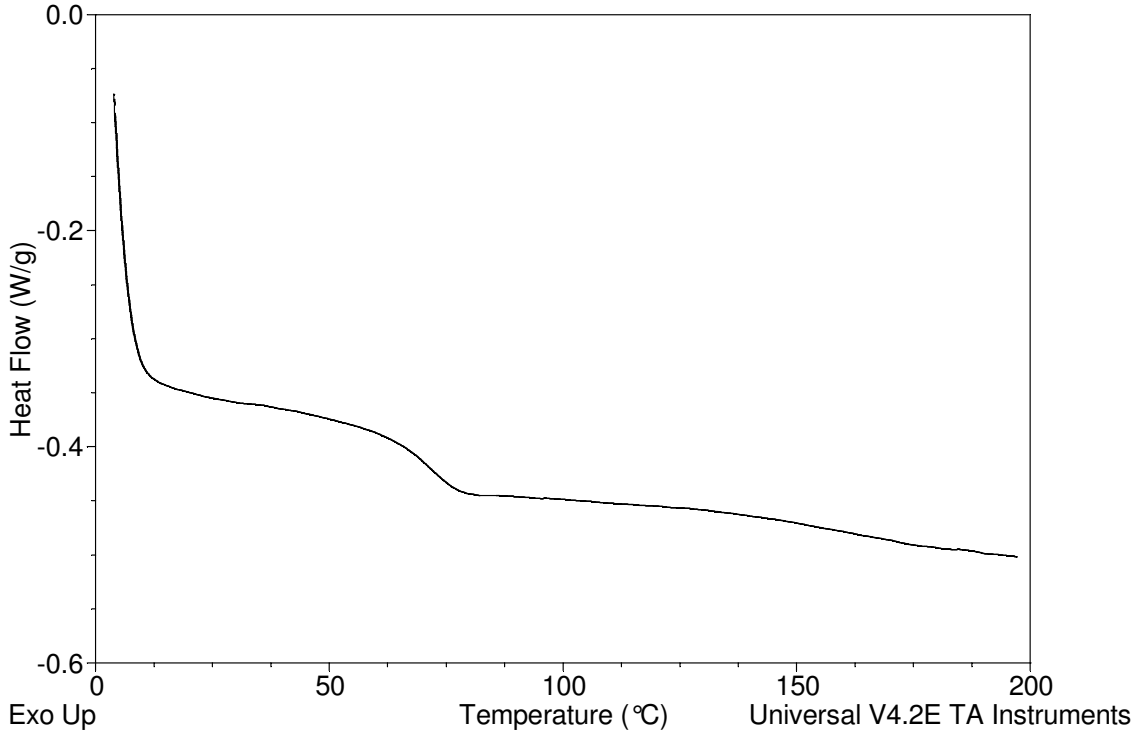


Figura 73. Curva de DSC da RE comercial (2ª corrida).

A curva DSC RC 0,5% p/p HMTA 1ª corrida (Figura 74) apresentou um evento exotérmico de cura por volta de 160°C, evidenciando cura incompleta. Como não foi considerado adequado aumentar a temperatura (para maior que 130°C) e/ou tempo do processo de cura (24 horas) a fim de evitar o escurecimento da resina e gastos com energia, optou-se em utilizar a concentração de agente de cura de 1,0% p/p HMTA ao contrário de 0,5% p/p HMTA. A curva DSC da RC 1,0% p/p HMTA 2ª corrida (Figura 75) não apresentou evento exotérmico até a temperatura de análise, sugerindo a completa cura da resina.

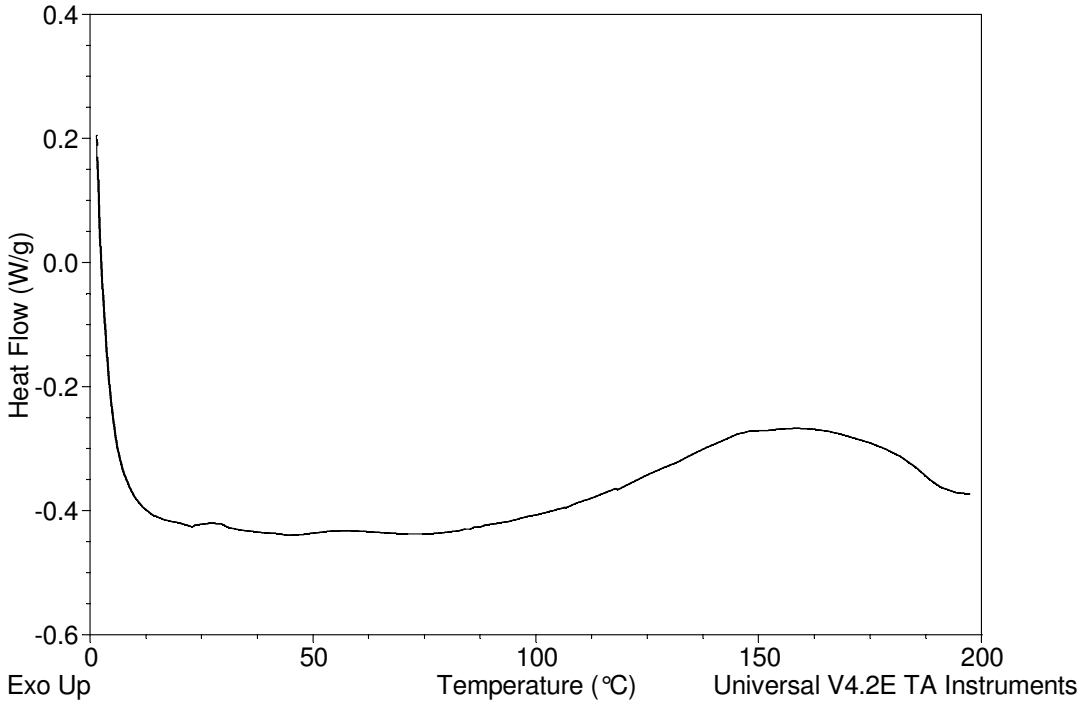


Figura 74. Curva DSC da RC 0,5% HMTA (1ª corrida).

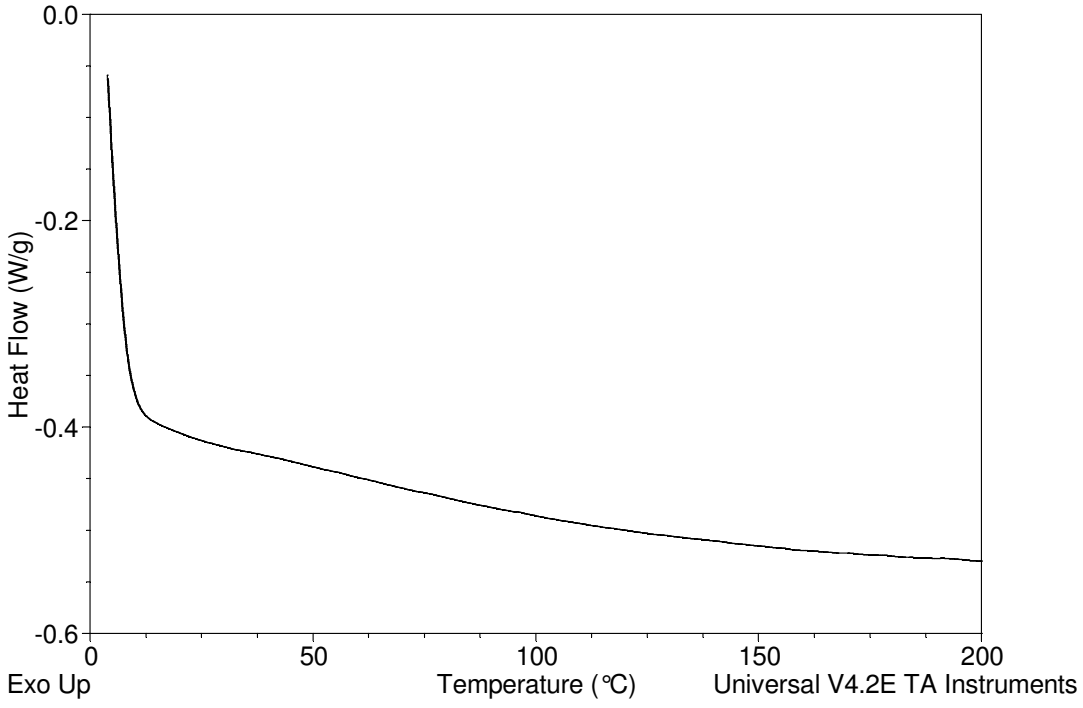


Figura 75. Curva DSC da RC 1,0% HMTA (2ª corrida).

A curva DSC da RCP 30min 1ª corrida (Figura 76) exibiu um evento exotérmico de cura por volta de 120°C, evidenciando cura incompleta. Além de apresentar $T_g$ em 57,8°C. A curva DSC RCP 15 min (Figura 77) apresentou uma temperatura de transição vítrea em 94°C.

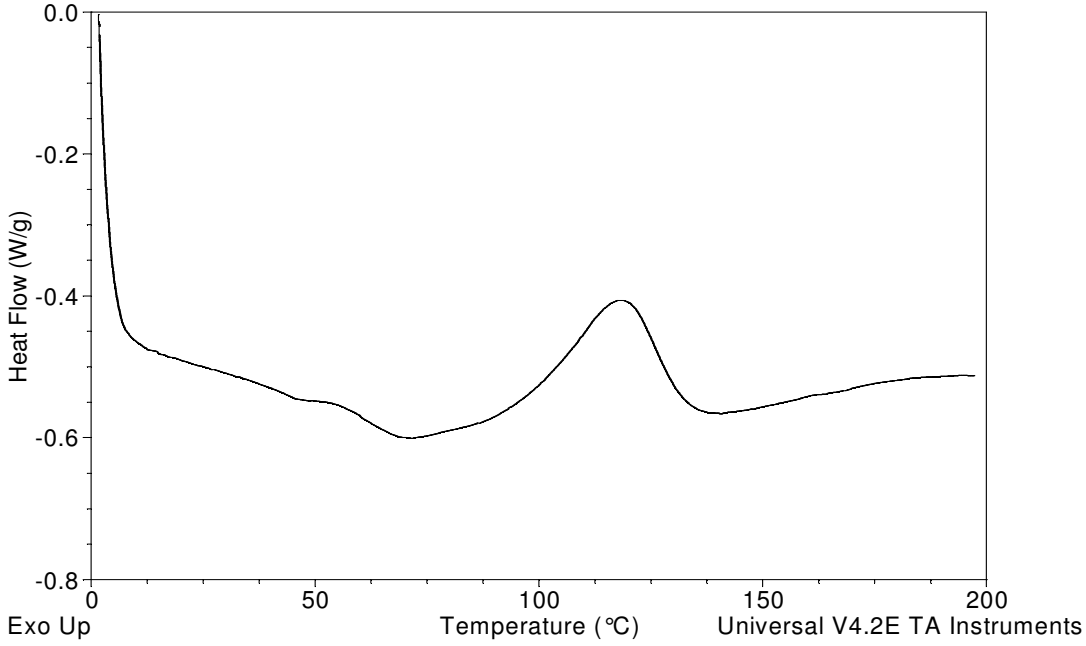


Figura 76. Curva DSC da RCP 30 min 1ª corrida.

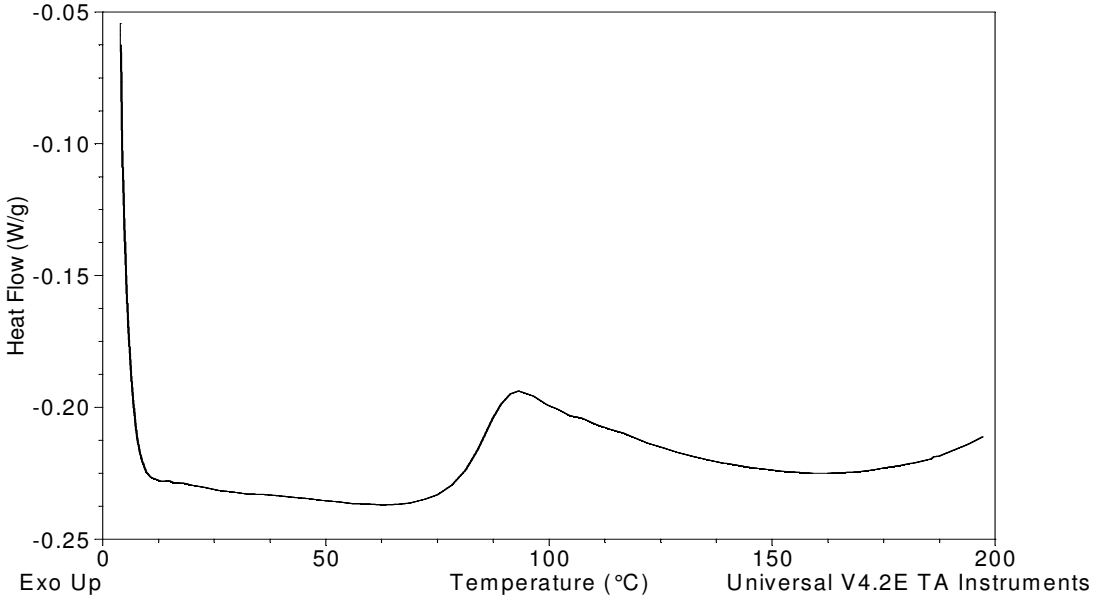


Figura 77. Curva DSC da RCP 15 min 2ª corrida.

A Figura 78 mostra a sobreposição das curvas de DSC 1ª corrida das resinas RC 0,5% p/p e RCP 30 min. As amostras RC 0,5% p/p HMTA e RCP 30 min apresentaram um evento exotérmico, significando cura incompleta. Na Figura 79 é exibida a sobreposição das curvas de DSC 2ª corrida das amostras de RE comercial, RC 1,0% p/p HMTA, RcolC e RCP 15 min. As amostras RColC e RCP 15 min exibiram mudança da linha base, ou seja, temperatura de transição vítrea ($T_g$), a RE comercial mostrou uma $T_g$ próxima a 70°C e RC 1,0% p/p HMTA não exibiu transição térmica na faixa de temperatura de análise.

A Tabela 25 apresenta os eventos exotérmicos e as temperaturas de transição vítrea ($T_g$) obtidos a partir das curvas DSC das seguintes amostras de colofónia, RNC, RCol, RcolC, RE, RC 0,5% p/p HMTA, 1,0% p/p HMTA, RCP 30 min e RCP 15 min.

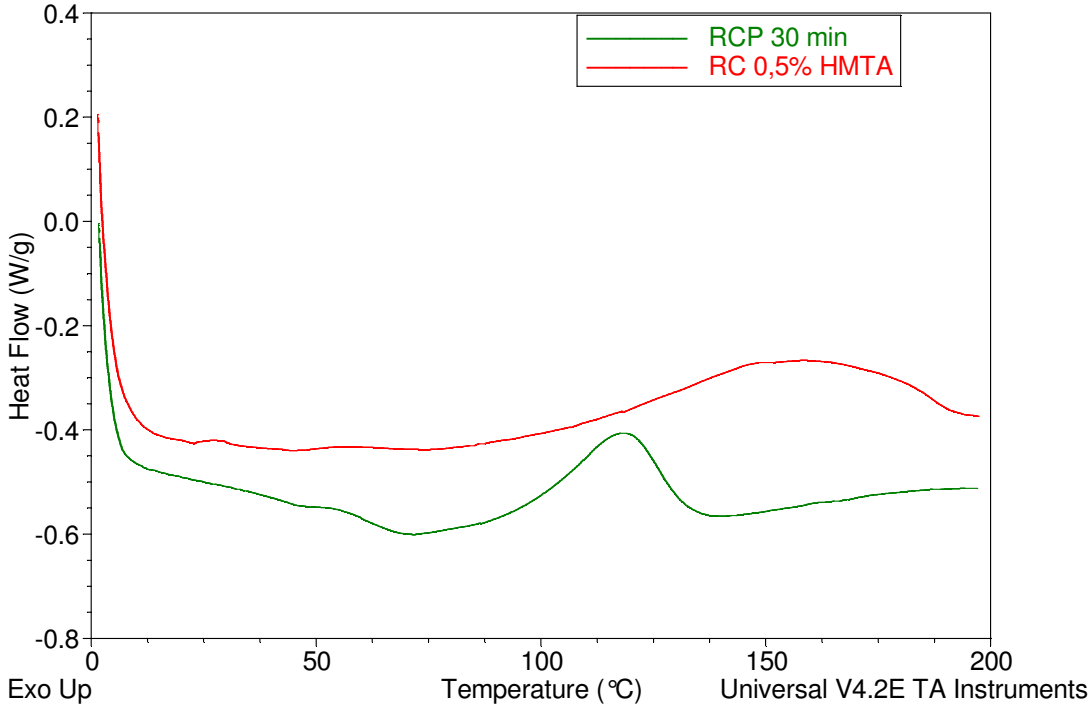


Figura 78. Sobreposição das curvas DSC 1ªcorrida das amostras RC 0,5% p/p e RCP 30 min.

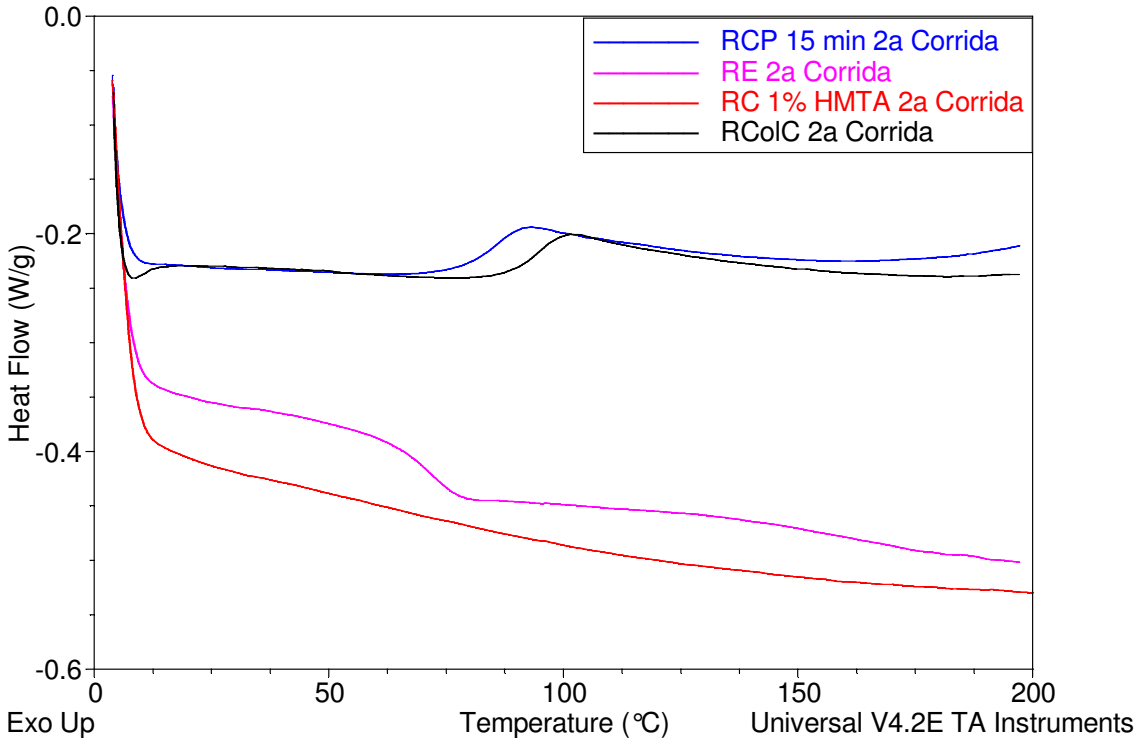


Figura 79. Sobreposição das curvas DSC 2ª corrida das amostras RE, RC 1% p/p HMTA, RColC e RCP 15 min.

Tabela 25. Dados sobre resultados de DSC das amostras analisadas.

| AMOSTRAS | | EVENTOS EXOTÉRMICOS (°C) | $T_g$ (°C) |
|---|---|---|---|
| 1ª corrida | RNC | 175 | - |
| | RCol | 160 | - |
| | RC 0,5% p/p HMTA | 160 | - |
| | RCP 30 min | 120 | 57,8 |
| 2ª corrida | Colofónia | - | 32 |
| | RC 1,0% p/p HMTA | - | - |
| | RColC | - | 100 |
| | RE | - | 72 |
| | RCP 15 min | - | 94 |

### *10.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)*

A Figura 80 apresenta as imagens geradas por recursos computacionais fornecidos por AFM, onde (a) apresenta a imagem da RNC demonstrando uma superfície pouco homogênea. Já (b) exibe a imagem da RColC com superfície lisa e a presença de pequenas estruturas. Em (c) é mostrada a RE revelando superfície lisa de forma intermediária em relação à RColC e RC 1,0% p/p HMTA, com estruturas maiores e em maior quantidade. Na imagem (d) é exibida a RC 0,5% p/p HMTA com a presença de estruturas e uma homogeneidade maior do que a RNC. A imagem (e) mostra a RC 1,0% p/p HMTA com estruturas menores, superfície mais lisa e com maior homogeneidade do que a 0,5% p/p HMTA, RColC, RE e a RNC. Em (f), a imagem da RCP 30 min revela melhor homogeneidade da superfície quando comparada com RNC, RColC, RE, 0,5% p/p HMTA e 1,0% p/p HMTA. Finalmente, em (g) é possível visualizar que a superfície é topograficamente irregular, porém apresenta maior homogeneidade quando comparada com todas as amostras, RNC, RColC, RE, 0,5% p/p HMTA, 1,0% p/p HMTA e RCP 30 min.

As Figuras 81 e 82 apresentam gráficos que foram gerados a partir de dados computacionais fornecidos por AFM. A Figura 81 apresenta dados sobre as forças de adesão ocorridas entre o cantilever e as superfícies das amostras da RNC, RColC, RE, 0,5% p/p HMTA, RC 1,0% p/p HMTA, RCP 30 min e RCP 15 min. Onde os menores valores de adesão encontrados para RCP 30 min e 1,0% p/p HMTA e (7,8 e 12,6 nN, respectivamente) revelam melhor cura.

A Figura 82 exibe dados sobre o módulo de elasticidade das mesmas amostras onde foi possível visualizar semelhança nas propriedades mecânicas das superfícies analisadas.

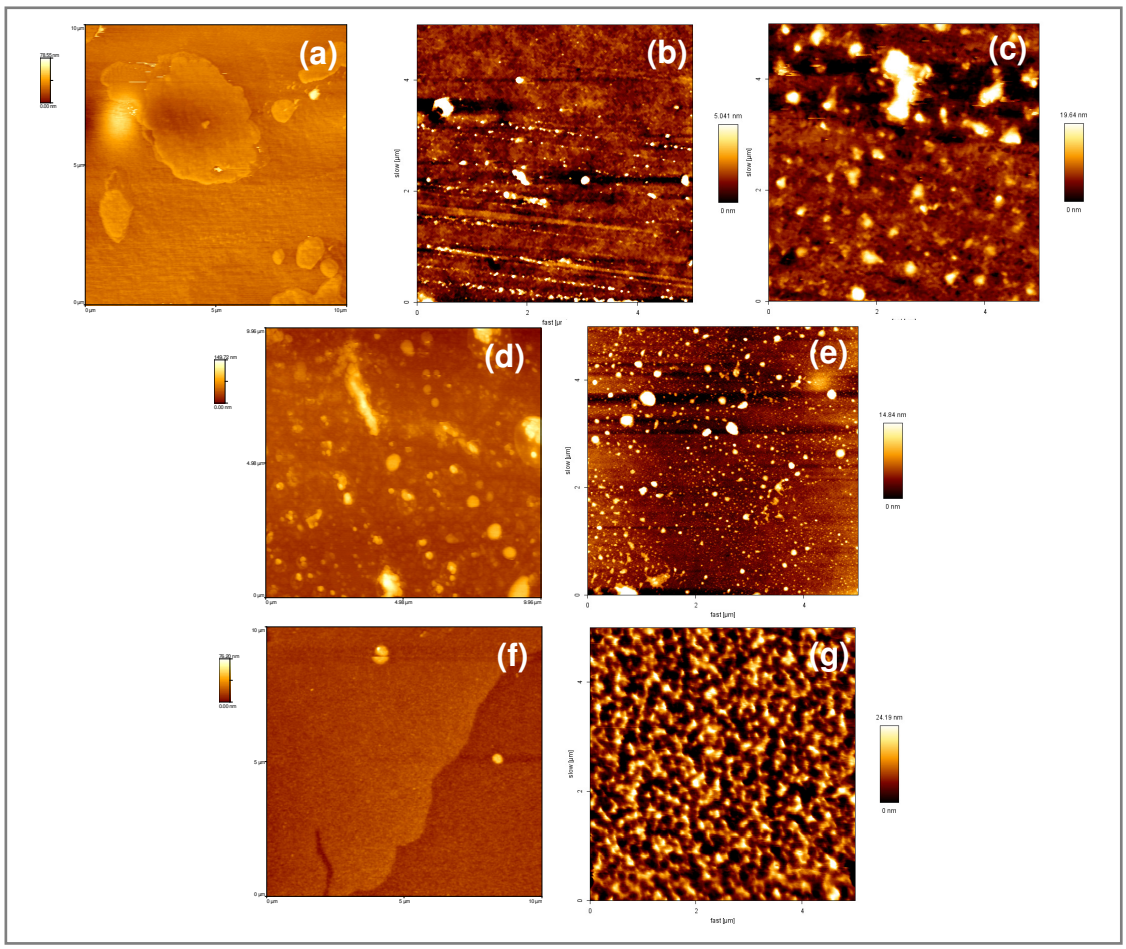


Figura 80. Imagens geradas pela Microscopia de Força Atômica, (a) RNC, (b) RColC, (c) RE, (d) 0,5% p/p HMTA, (e) RC 1,0% p/p HMTA, (f) RCP 30 min e (g) RCP 15 min.

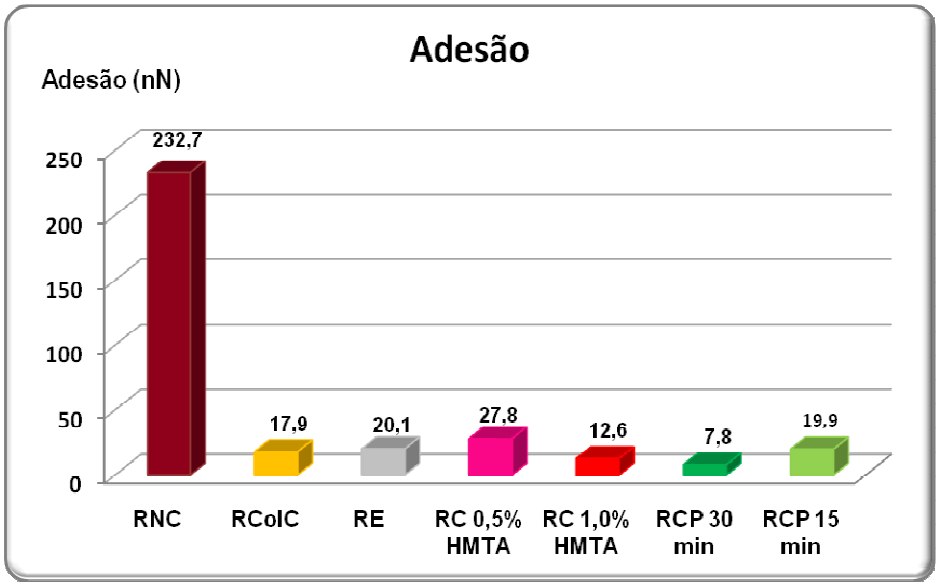


Figura 81. Gráfico de Adesão das RNC, RColC, RE, 0,5% p/p HMTA, RC 1,0% p/p HMTA, RCP 30 min e RCP 15 min.

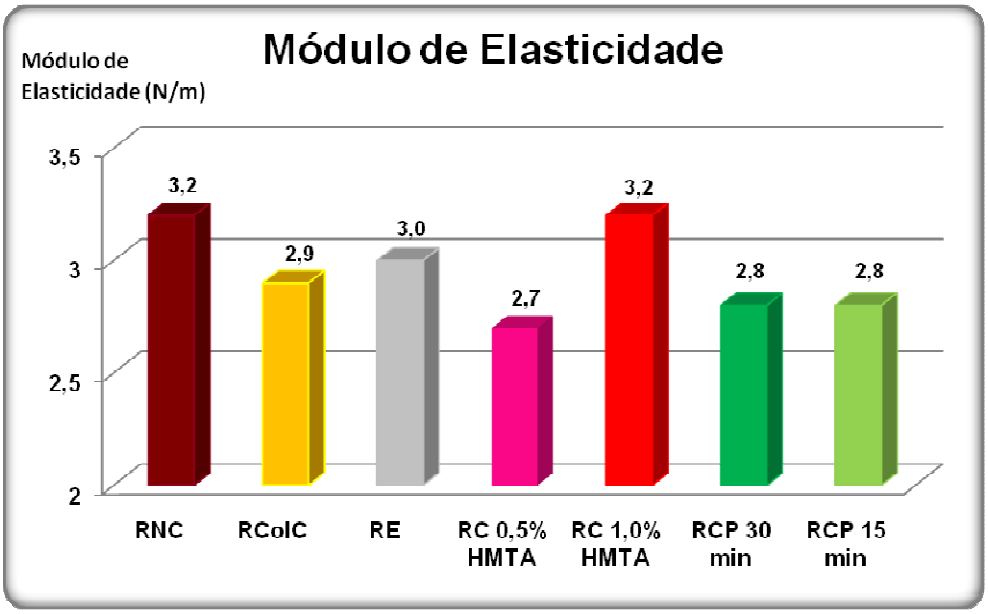


Figura 82. Gráfico de Módulo de Elasticidade das RNC, RColC, RE, 0,5% p/p HMTA, RC 1,0% p/p HMTA, RCP 30 min e RCP 15 min.

### *10.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Foram realizados ensaios de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de LCC, RNC, RCol, RC 0,5% p/p HMTA e RCP 30 min a fim de elucidar a presença dos grupamentos funcionais nas estruturas analisadas.

O espectro de FTIR do LCC é ilustrado na Figura 83 onde é possível visualizar a presença de bandas referente à ligação O-H em 3350 $cm^{-1}$. Em 3009 $cm^{-1}$ pode-se observar a banda relativa a ligação C-H de aromático. Bandas em 2924 e 2853 $cm^{-1}$ são referentes à ligação C-H. As bandas em 1589, 1483 e 693 $cm^{-1}$ estão relacionadas com a ligação de C=C de anel aromático. Em 1347 $cm^{-1}$ é observada a banda da ligação O-H. A banda atribuída à ligação C-O do fenol aparece em 1265 $cm^{-1}$. Na Tabela 26 são exibidas as principais atribuições dos grupos funcionais referente ao LCC.

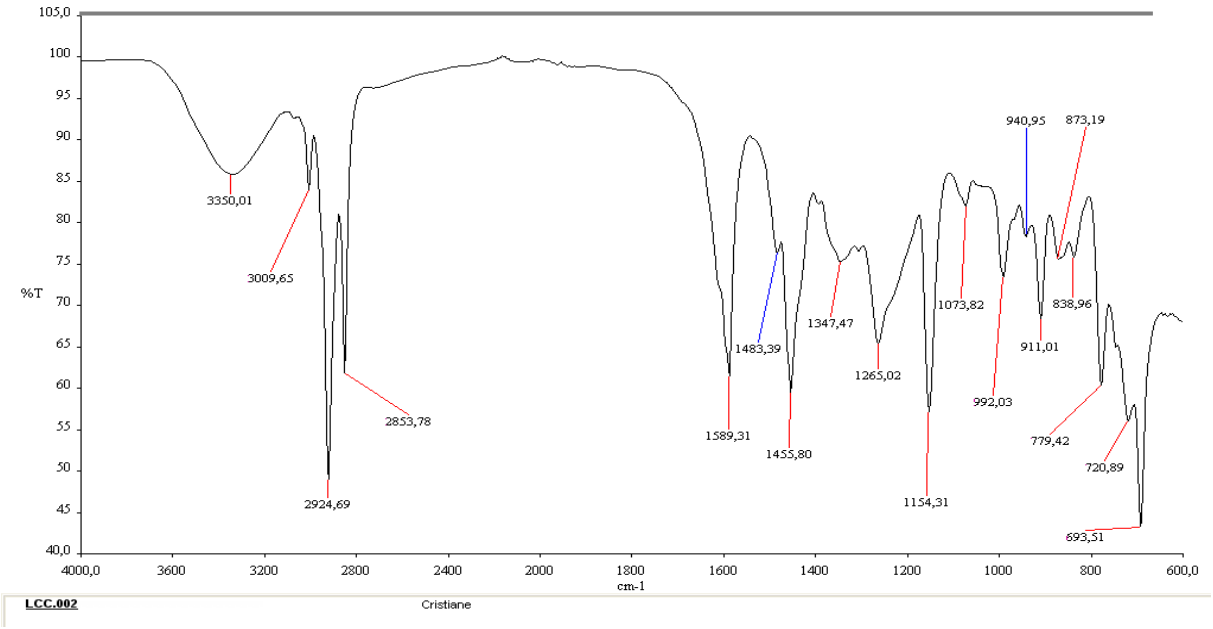


Figura 83. Espectro de FTIR do LCC.

Tabela 26. Principais atribuições e grupos funcionais presentes no espectro de LCC.

| COMPRIMENTOS DE ONDA ($cm^{-1}$) | GRUPOS FUNCIONAIS | ATRIBUIÇÕES |
|---|---|---|
| 3350 | O-H | Deformação Axial |
| 3009 | C-H | Deformação Axial |
| 2925 e 2854 | C-H | Deformação Axial |
| 1587 e 1498 | C=C | Deformação Axial |
| 1347 | O-H | Deformação Angular |
| 1265 | C-O | Deformação Axial |
| 811 | C-H | Deformação Angular |
| 690 | C=C | Deformação Angular |

A Figura 84 apresenta o espectro de FTIR obtido a partir da RNC onde é possível visualizar a presença de bandas referente à ligação O-H em 3369 $cm^{-1}$,

assim como, em 2924 e 2853 $cm^{-1}$ são observadas as bandas referentes à ligação C-H. Bandas em 1587 e 695 $cm^{-1}$ estão relacionadas com a ligação de C=C do anel aromático. A banda atribuída à ligação C-O do fenol aparece em 1237 $cm^{-1}$. Na Tabela 27 são exibidas as principais atribuições dos grupos funcionais referente à RNC.

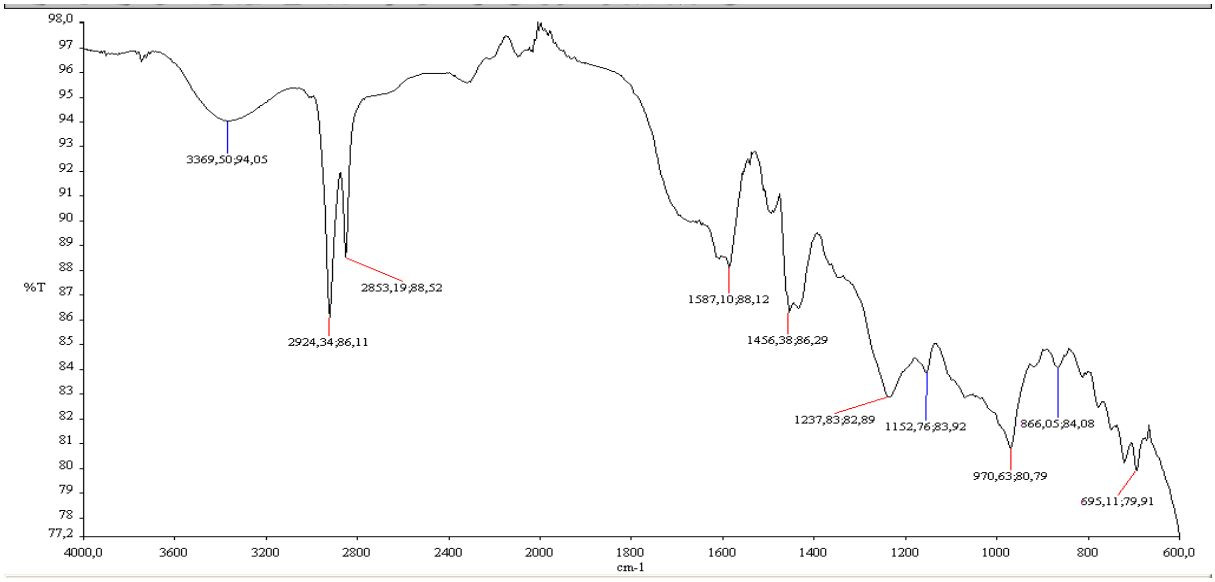


Figura 84. Espectro de FTIR da RNC.

Tabela 27. Principais atribuições e grupos funcionais presentes no espectro de RNC.

| COMPRIMENTOS DE ONDA ($cm^{-1}$) | GRUPOS FUNCIONAIS | ATRIBUIÇÕES |
|---|---|---|
| 3369 | O-H | Deformação Axial |
| 2924 e 2853 | C-H | Deformação Axial |
| 1587 | C=C | Deformação Axial |
| 1237 | C-O | Deformação Axial |
| 695 | C=C | Deformação Angular |

O espectro da RCol é ilustrado na Figura 85 em que a banda de O-H pode ser visualizada em 3348 $cm^{-1}$. Já as bandas referentes à ligação C-H são exibidas em 2925, 2854 e 811 $cm^{-1}$. Em 3010 $cm^{-1}$ pode-se observar a banda relativa a

ligação C-H de aromático. Em 1587, 1498 e 690 $cm^{-1}$ são exibidas bandas da ligação C=C do anel. A banda relacionada com O-H é visualizada em 1365 $cm^{-1}$. A banda referente à ligação C-O aparece em 1231 $cm^{-1}$. A Tabela 28 mostra as atribuições dos principais grupos funcionais referente à RCol.

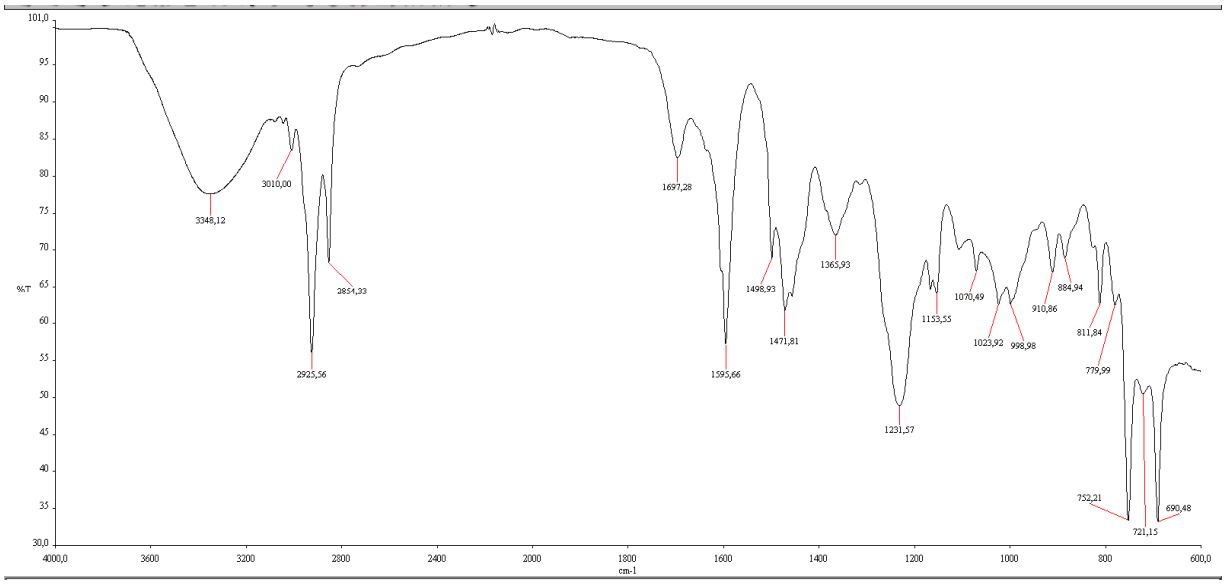


Figura 85. Espectro de FTIR da RCol.

Tabela 28. Principais atribuições e grupos funcionais presentes no espectro de RCol.

| COMPRIMENTOS DE ONDA ($cm^{-1}$) | GRUPOS FUNCIONAIS | ATRIBUIÇÕES |
|---|---|---|
| 3348 | O-H | Deformação Axial |
| 3010 | C-H | Deformação Axial |
| 2925 e 2854 | C-H | Deformação Axial |
| 1697 | C=O | Deformação Axial |
| 1595 e 1498 | C=C | Deformação Axial |
| 1365 | O-H | Deformação Angular |
| 1231 | C-O | Deformação Axial |
| 811 | C-H | Deformação Angular |
| 690 | C=C | Deformação Angular |

A Figura 86 exibe o espectro da RC 0,5% p/p HMTA. Na Tabela 29 estão reunidas as principais bandas atribuídas aos grupos funcionais. A banda relacionada com O-H é observada em 3334 $cm^{-1}$. Em 3007 $cm^{-1}$, pode-se observar a banda relativa a ligação C-H de aromático. Em 2922 e 2852 $cm^{-1}$ são visualizadas bandas de ligação de C-H e em 1585 $cm^{-1}$ a banda de ligação C=C do anel. A banda da ligação C-O é visualizada em 1238 $cm^{-1}$.

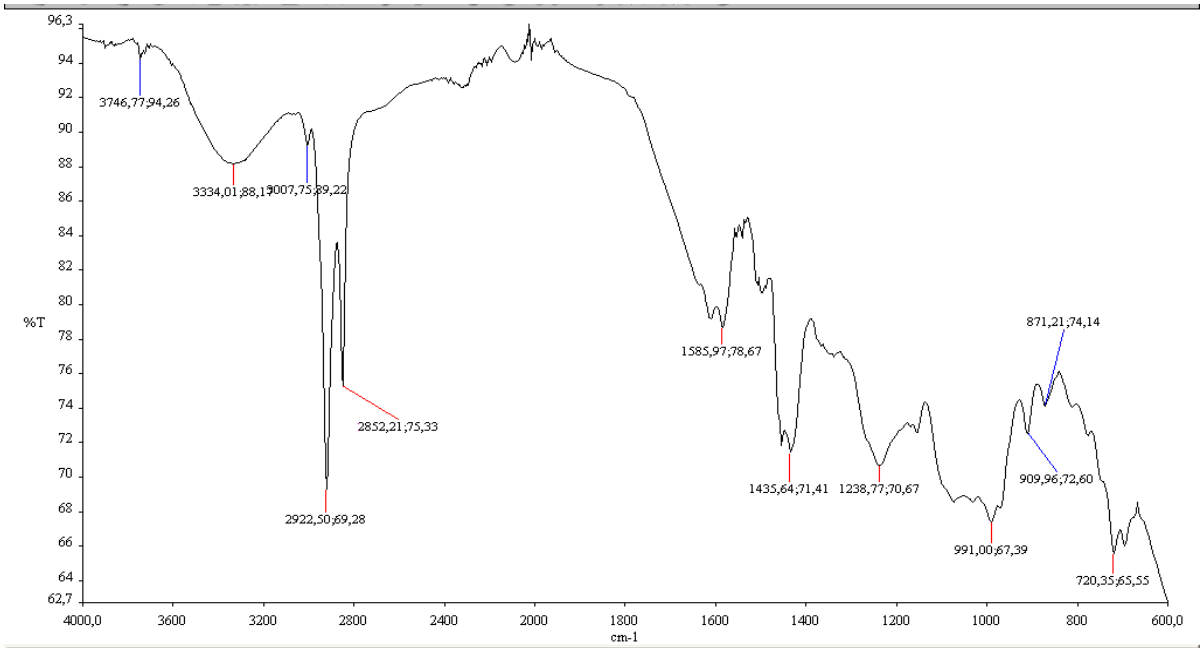


Figura 86. Espectro de FTIR da RC 0,5% p/p HMTA.

Tabela 29. Principais atribuições e grupos funcionais presentes no espectro de RC 0,5% p/p HMTA.

| COMPRIMENTOS DE ONDA ($cm^{-1}$) | GRUPOS FUNCIONAIS | ATRIBUIÇÕES |
|---|---|---|
| 3334 | O-H | Deformação Axial |
| 3007 | C-H | Deformação Axial |
| 2922 e 2852 | C-H | Deformação Axial |
| 1585 e 1455 | C=C | Deformação Axial |
| 1238 | C-O | Deformação Axial |

A RCP 30 min tem seu espectro de FTIR apresentado na Figura 87 e a Tabela 30 exibe suas principais bandas e os grupamentos funcionais presentes nesta amostra. Pode-se observar bandas características de O-H em 3348 $cm^{-1}$. Bandas relacionadas à ligação C-H são observadas em 2924 e 2853 $cm^{-1}$. Em 1587 e 694 $cm^{-1}$ observa-se bandas de ligação C=C do anel. A banda em 1237 $cm^{-1}$ está relacionada à ligação C-O.

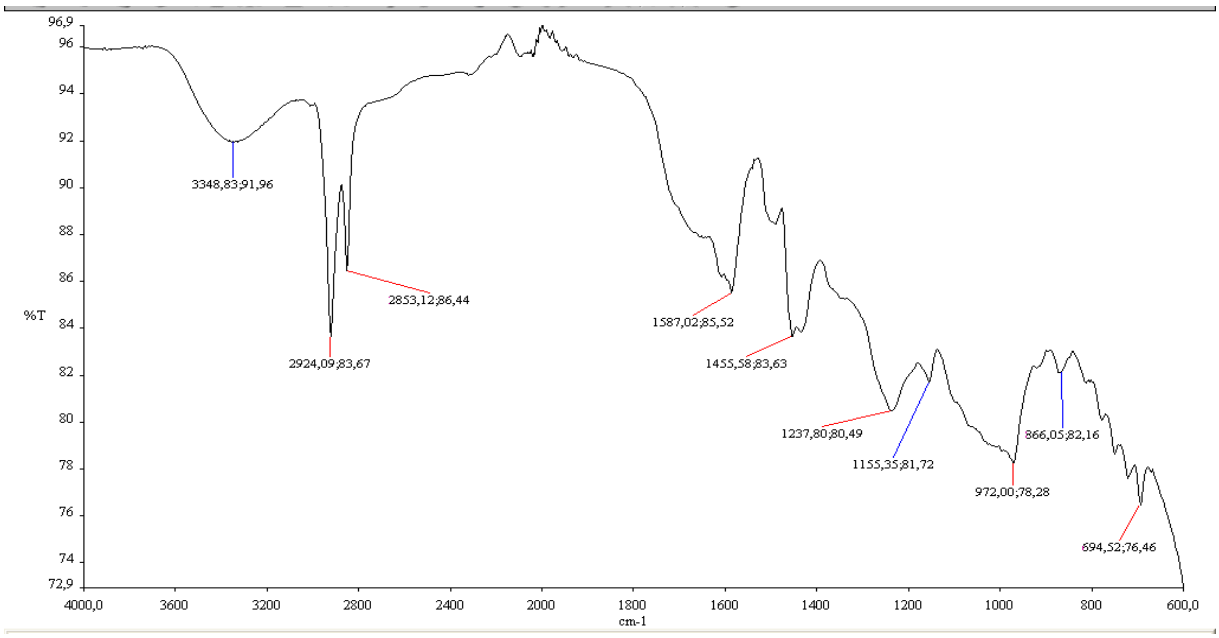


Figura 87. Espectro de FTIR da RCP 30 min.

Tabela 30. Principais atribuições e grupos funcionais presentes no espectro RCP 30 min.

| COMPRIMENTOS DE ONDA ($CM^{-1}$) | GRUPOS FUNCIONAIS | ATRIBUIÇÕES |
|---|---|---|
| 3348 | O-H | Deformação Axial |
| 2924 e 2853 | C-H | Deformação Axial |
| 1587 | C=C | Deformação Axial |
| 1237 | C-O | Deformação Axial |
| 694 | C=C | Deformação Angular |

Para efeito comparativo a Figura 88 exibe a sobreposição dos espectros de FTIR da amostras RNC, RC 0,5% p/p HMTA e RCP 30 min. As diferenças podem ser observadas no espectro da RC 0,5% p/p HMTA referente a intensidade da banda da ligação C-H em 3007 $cm^{-1}$, em 909 e 871 $cm^{-1}$.

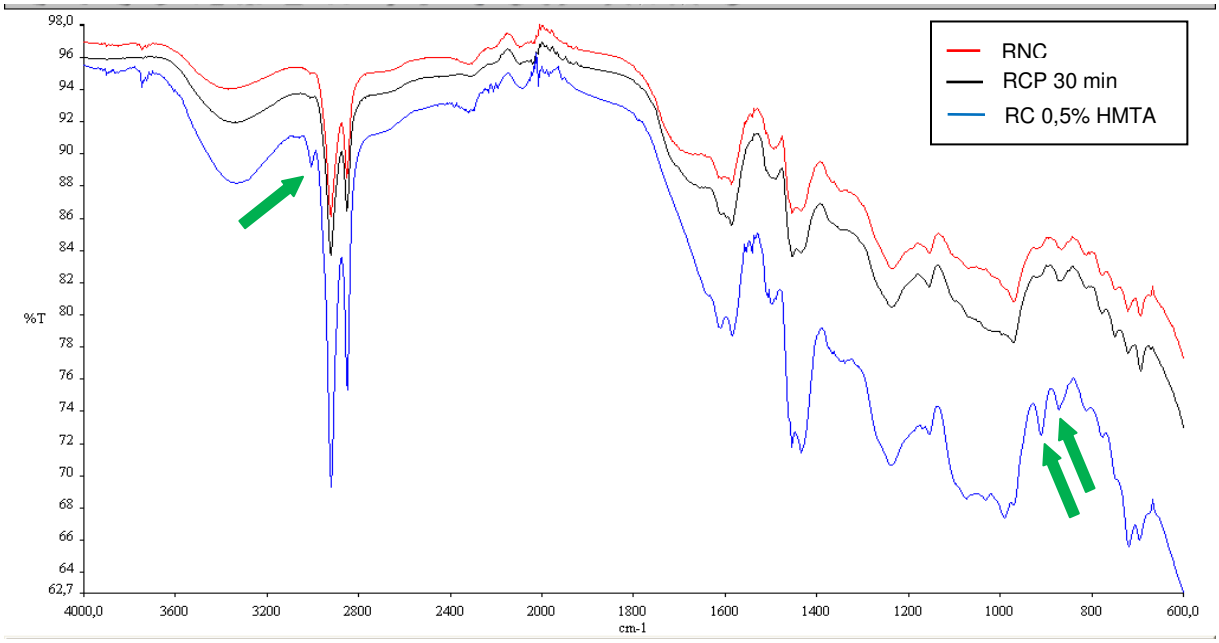


Figura 88. Sobreposição dos espectros de FTIR da RNC, RC 0,5% p/p HMTA e RCP 30 min.

### *10.5. Ensaios de Corrosão*

O ensaio cíclico de corrosão, composto de 3 ciclos, foi realizado em laboratório expondo-se os corpos de prova revestidos com RNC, RC 1,0% p/p HMTA, RColC, RE e RCP 15 min à seguinte sequência de condições de agressividade:

- Névoa Salina: 3 dias de exposição em câmara de névoa salina contínua, segundo a norma ASTM B117;

- Baixa temperatura: 1 dia a -10°C;
- Radiação Ultravioleta (UVB): 3 dias de exposição à radiação ultravioleta (8 horas) e condensação de umidade (4 horas), de acordo com a norma ASTM G154.

Cada ciclo teve a duração de 7 dias ou 168 horas e o tempo total de exposição referente a 3 ciclos foi de 21 dias ou 504 horas.

A avaliação da evolução das falhas, por empolamento e/ou corrosão, verificadas nos corpos de prova de aço 1020 revestidos no decorrer dos ciclos de ensaio e o avanço da corrosão a partir da incisão foi feita conforme a norma ISO 4628 parte 2 (empolamento) e parte 3 (corrosão) baseada em padrões visuais.

- ***Empolamento***

A RColC apresentou empolamento após 504 horas (3° ciclo) classificada como sendo de média/alta frequência e tamanho de bolha S2, ou seja, 3/4 (S2).

Pode-se observar que a RCP 15 min apresentou empolamento após 336 horas (2° ciclo) classificado como sendo de baixa/média frequência e tamanho de bolhas S2, ou seja, 2/3 (S2). Não apresentando alterações até o final do ensaio. Pode-se observar que a RCP 15 min possui maior resistência ao empolamento quando comparado com a RColC.

As amostras RNC, RE, RC 1% p/p HMTA não apresentaram empolamento.

- ***Corrosão***

Através da avaliação visual dos revestimentos expostos ao ensaio cíclico de corrosão, pode-se observar em todos os corpos de prova, que o processo de corrosão tem seu início na parte inferior dos mesmos. Nessa região ocorre maior

concentração de umidade devido à acomodação das placas na posição vertical no interior das câmaras. Assim como, também é propício o surgimento da corrosão na região em torno do orifício das placas. Como era esperado, a incisão feita no revestimento propicia a corrosão no aço.

Na Figura 89 é exibida a RNC após o 1° ciclo de ensaio de corrosão. Pode-se perceber a degradação do revestimento não curado, assim como, a corrosão do aço na incisão feita no revestimento. A Figura 90 apresenta a RNC após o 2° ciclo de corrosão onde é possível observar o avanço da corrosão. O aspecto final da RNC após o 3° ciclo de corrosão é exibido na Figura 91. Em uma das placas com incisão a corrosão se confunde com o avanço da corrosão na incisão impossibilitando a avaliação do mesmo. Pela inspeção visual a corrosão do corpo de prova com RNC foi classificado como Ri 4, tendo 8% de área corroída em relação a superfície. Ao final do ensaio cíclico o avanço da corrosão na incisão da RNC foi de 0,189 mm.

Figura 89. Corpos de prova revestidos com RNC após 1° ciclo completo do ensaio de corrosão.

Figura 90. Corpos de prova revestidos com RNC após 2° ciclo completo do ensaio de corrosão.

Figura 91. Corpos de prova revestidos com RNC após 3° ciclo completo do ensaio de corrosão.

A RColC (Figura 92), já no primeiro ciclo, apresentou grande vulnerabilidade à corrosão quando comparada as outras resinas, maior até do que a RNC. Após o 2° ciclo, como pode ser visualizado na Figura 93, observou-se pequeno avanço da corrosão na incisão, porém com intensa degradação, possivelmente devido a baixa espessura do revestimentos ou falhas de aplicação. Na Figura 94 é mostrada a RColC após o 3° ciclo de corrosão. De acordo com a inspeção visual, a corrosão foi classificado como sendo Ri 5 tendo de 40 a 50% de área corroída em relação a superfície. Não foi possível avaliar o grau de avanço da corrosão na incisão da RColC, pois a corrosão da placa se confundiu com a corrosão na incisão.

Figura 92. Corpos de prova revestidos com RColC após 1° ciclo completo do ensaio de corrosão.

Figura 93. Corpos de prova revestidos com RColC após 2° ciclo completo do ensaio de corrosão.

Figura 94. Corpos de prova revestidos com RColC após 3° ciclo completo do ensaio de corrosão.

A Figura 95 exibe a RE comercial apresentando pequenos pontos de processo de corrosão na parte inferior do corpo de prova sem incisão ocasionado por possíveis falhas na aplicação do revestimento. Pode-se observar a corrosão previsível do aço na incisão feita no revestimento. Na Figura 96 é exibida a RE após o 2° ciclo de ensaio onde a presença de pontos escuros na RE sugere a presença de impurezas aderidas ao revestimento. Na avaliação de corrosão a área próxima ao orifício da placa foi descartada. De acordo com a inspeção visual realizada após o 3° ciclo (Figura 97) é possível visualizar pontos isolados de corrosão sendo classificada como Ri 1 tendo 0,05% de área corroída em relação a superfície. O avanço da corrosão na incisão foi de 0,085 mm.

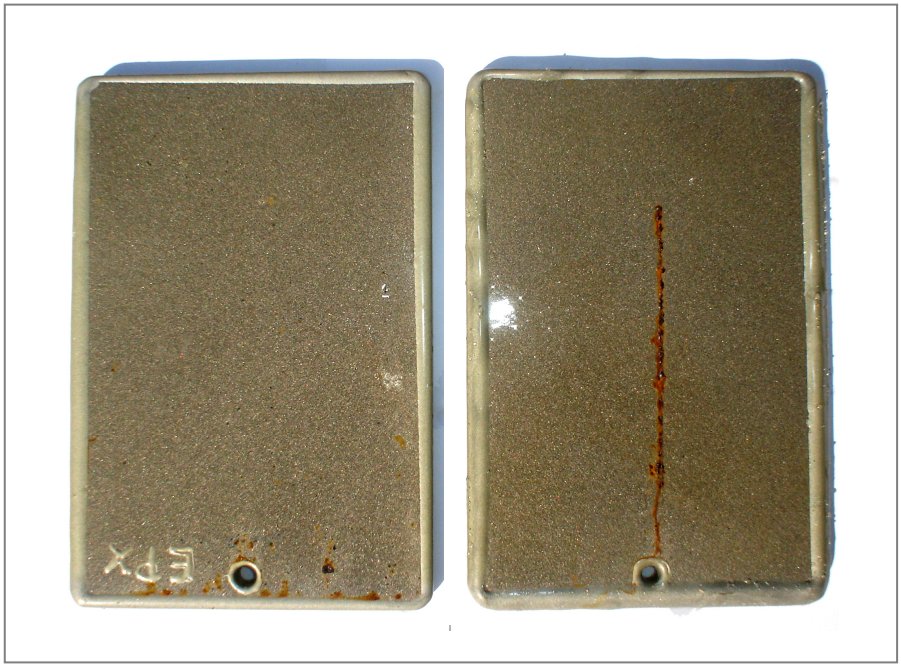

Figura 95. Corpos de prova revestidos com RE após 1° ciclo completo do ensaio de corrosão.

Figura 96. Corpos de prova revestidos com RE após 2° ciclo completo do ensaio de corrosão.

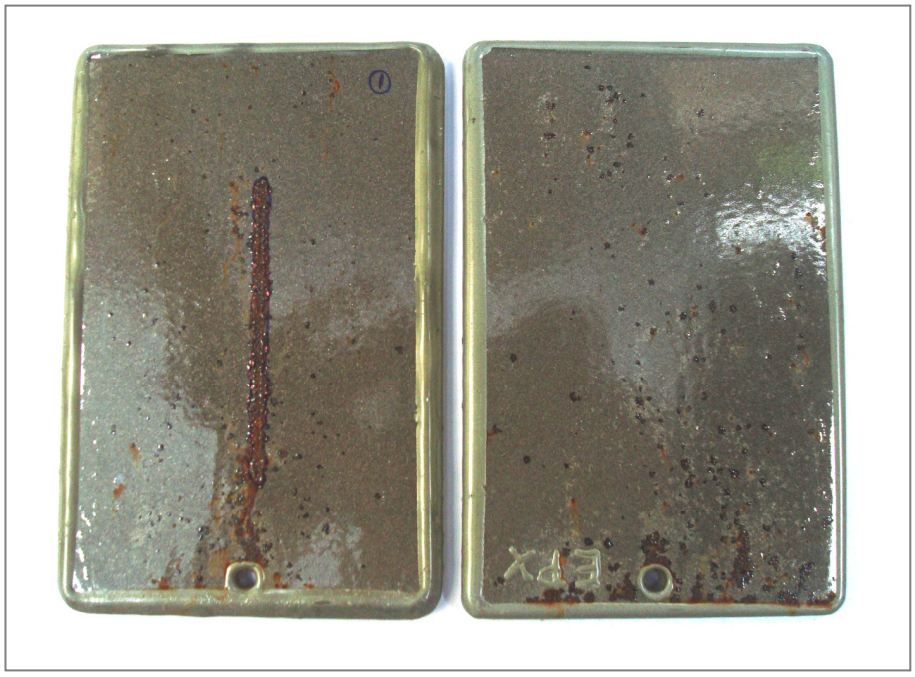


Figura 97. Corpos de prova revestidos com RE após 3° ciclo completo do ensaio de corrosão.

A RC 1,0% p/p HMTA após o 1° ciclo de corrosão é ilustrada na Figura 98. Pode-se visualizar o surgimento do processo corrosivo na parte inferior do corpo de prova, assim como, na incisão feita no revestimento. Após o 2° ciclo de corrosão houve pequeno avanço de corrosão como é apresentado na Figura 99. Na Figura 100 é mostrada a RC 1,0% p/p HMTA após o 3° ciclo de corrosão. De acordo com a inspeção visual a corrosão foi classificada como sendo Ri 3 tendo de 1% de área corroída em relação a superfície. Em um dos corpos de prova com incisão, não foi possível avaliar o avanço da corrosão na incisão, pois a corrosão da placa se confundiu com a corrosão na incisão. O avanço da corrosão na incisão baseado na duplicata com incisão foi de 0,176 mm.

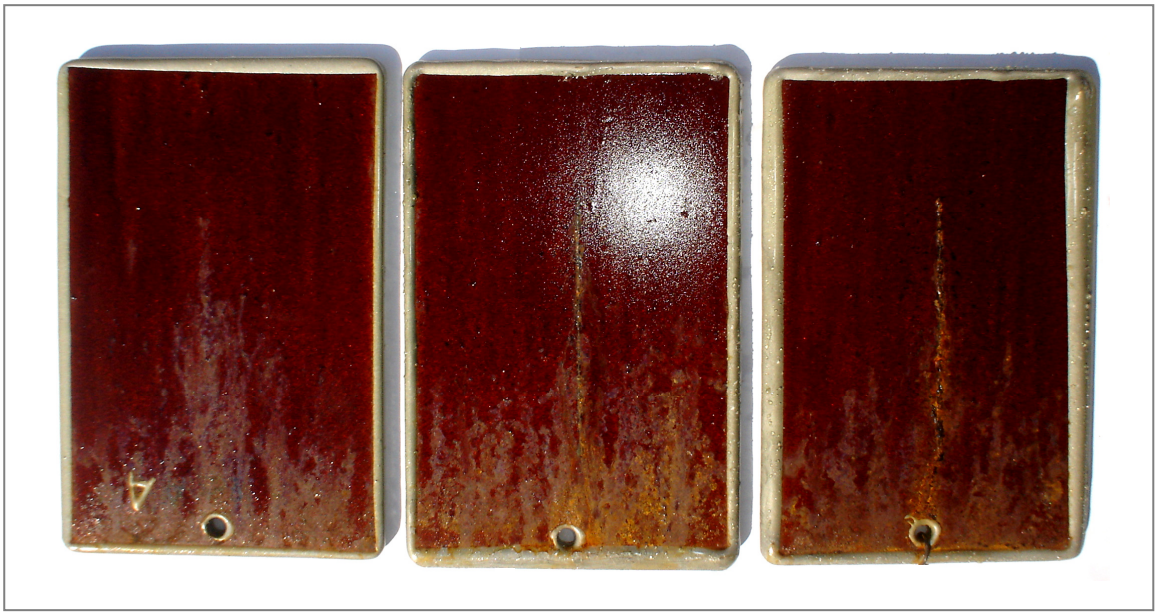


Figura 98. Corpos de prova revestidos com RC 1,0% p/p HMTA após 1° ciclo completo do ensaio de corrosão.

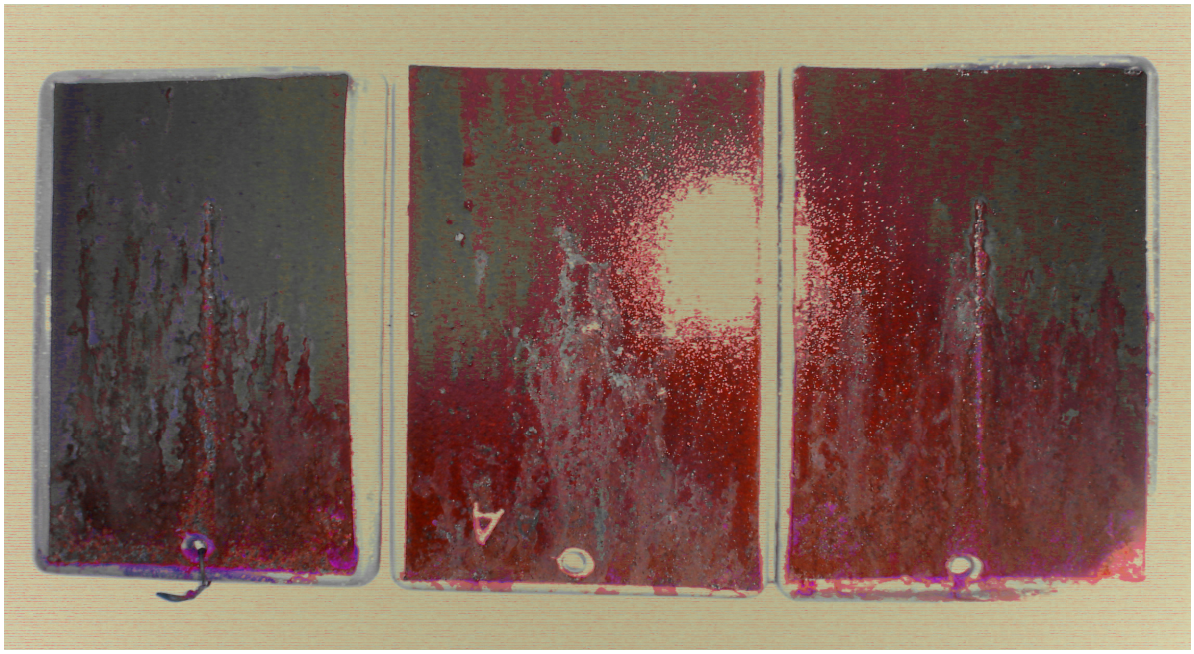

Figura 99. Corpos de prova revestidos com RC 1,0% p/p HMTA após 2° ciclo completo do ensaio de corrosão.

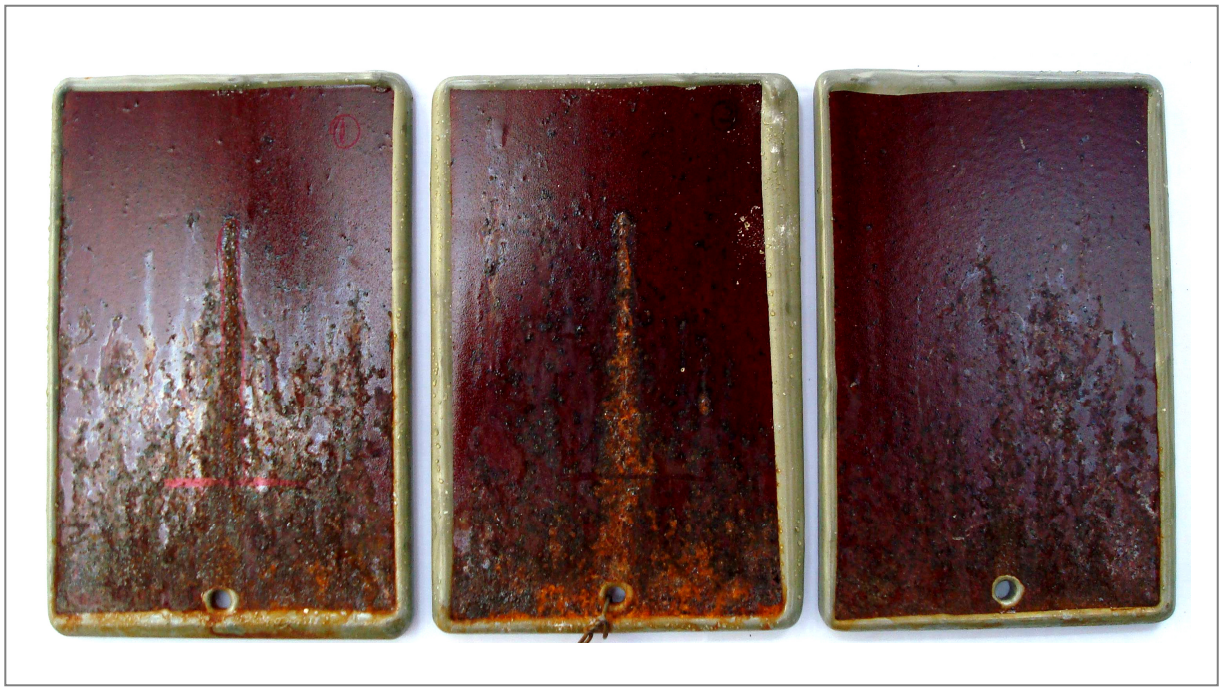

Figura 100. Corpos de prova revestidos com RC 1,0% p/p HMTA após 3° ciclo completo do ensaio de corrosão.

Os corpos de prova com a RCP 15 min após o 1° ciclo de corrosão são apresentados na Figura 101. A incisão feita no revestimento provocou o processo esperado de corrosão do aço. A Figura 102 mostra a RCP 15 min após o 2° ciclo de corrosão ainda sem a presença de corrosão, entretanto com a formação de empolamento. Porém, é interessante observar que no corpo de prova sem incisão, o revestimento fenólico à base de LCC curado por Plasma permaneceu sem nenhum ponto de corrosão e este comportamento manteve-se até o fim do 3° ciclo de corrosão, como pode ser visualizado na Figura 103. Pontos de corrosão na região em torno do orifício da placa são desconsiderados na avaliação. O avanço de corrosão na incisão foi de 0,175 mm.

Figura 101. Corpos de prova revestidos com RCP 15 min após 1° ciclo do ensaio de corrosão.

Figura 102. Corpos de prova revestidos com RCP 15 min após 2° ciclo do ensaio de corrosão.

Figura 103. Corpos de prova revestidos com RCP 15 min após 3° ciclo do ensaio de corrosão.

A Tabela 31 apresenta um resumo dos resultados de empolamento, corrosão e avanço de corrosão na incisão, evidenciando que a RCP 15 min exibiu a maior resistência a corrosão, não apresentando nenhum ponto de corrosão em 504 horas de ensaio, sendo comparável com a RE utilizada comercialmente. Além de apresentar menor avanço de corrosão na incisão quando comparado com RC 1% p/p HMTA. Porém, a RCP 15 min apresentou empolamento entre baixa e média freqüência. A RE comercial apresentou pequeno grau de corrosão e segundo o Engenheiro Fernando Fragata (CEPEL) foi provavelmente decorrente de falhas na aplicação devido a menor espessura do revestimento, por volta de 50 µm quando deveria ser de 200 µm.

A baixa espessura dos revestimentos RNC, RColC, RE e RC 1% p/p HMTA aplicada nos corpos de prova pode ter influenciado no surgimento do processo corrosivo. Porém, o revestimento curado por plasma parece não ter sofrido influencia da baixa espessura, mantendo-se intacto mesmo após três ciclos de ensaios de corrosão.

Tabela 31: Dados de empolamento, corrosão e avanço de corrosão na incisão dos corpos de prova revestidos após o término de ensaio de corrosão.

| **AMOSTRAS** | **EMPOLAMENTO*** | **CORROSÃO**** | **AVANÇO DE CORROSÃO NA INCISÃO (mm)** |
|---|---|---|---|
| RNC | 0 | Ri 4 | 0,189 |
| RColC | 3/4 (S2) | Ri 5 | - |
| RE Comercial | 0 | Ri 1 | 0,085 |
| RC 1% p/p HMTA | 0 | Ri 3 | 0,176 |
| RCP 15 min | 2/3 (S2) | Ri 0 | 0,175 |

*Norma ISO 4628/2 - Empolamento: Grau 0 a 5 – densidade de empolamento (onde 0, nulo e 5, denso) e S(n) – tamanho dos empolamentos (onde n=1 micro-empolamentos e n=5 empolamentos grandes).

**Norma ISO 4628/3 - Corrosão: Área corroída em relação a superfície revestida, onde Ri 0 - 0%, Ri 1 - 0,05%, Ri2 - 0,5%, Ri 3 - 1%, Ri4 - 8% e Ri5 - 40 a 50%.

Os resultados revelam que o processo de cura de revestimento fenólico á base de LCC por Plasma se mostrou o mais promissor quando comparado com RColC e RC 1% p/p HMTA, pois apresentou maior resistência a corrosão com elevada estabilidade térmica, mecânica e sem alteração nas propriedades de volume do material após os ensaios de corrosão.

### *10.6. Imersão em Óleo Leve*

Para avaliação do desempenho dos revestimentos corpos de prova curados com RC 0,5% p/p HMTA e RCP 15 min formam imersos em óleo leve desde março de 2008. Após 2 anos, ou seja, no dia 8 de março de 2010 foi feita uma verificação nos corpos de prova imersos em óleo leve e o aspecto dos revestimentos RC 0,5% p/p HMTA e RCP 15 min manteve-se inalterado demonstrando resultado promissor.

# CAPÍTULO 11
# CONCLUSÕES

## *11. CONCLUSÕES*

- Até a presente data, não foi encontrada na literatura especializada, referências sobre a cura por Plasma de resina fenólica à base de LCC com aplicação em superfície metálica, oriundos de um processo de cura eficiente e com tecnologia limpa.

- O processo de cura de resina fenólica por plasma é inovador e apresenta maior eficiência, ou seja, proporciona maior homogeneidade a superfície. Não apresentando diferença significativa quando comparada com agentes de cura convencionais como o HMTA.

- Dentre todas as amostras testadas por Termogravimetria, a resina à base de LCC curada com HMTA 1% p/p apresentou maior estabilidade térmica, com um estágio de decomposição a partir de 250℃. Seguida da resina à base de LCC curada por plasma por 15 minutos com temperatura inicial de decomposição em 200℃.

- As análises de DSC das amostras de RC 0,5% p/p HMTA e RCP 30 min apresentaram um evento exotérmico, sugerindo processo de cura incompleto. As amostras RColC e RCP 15 min exibiram mudança da linha base, ou seja, temperatura de transição vítrea ($T_g$), a RE comercial mostrou uma $T_g$ próxima a 70°C e RC 1,0% p/p HMTA não exibiu transição térmica na faixa de temperatura de análise.

- Pelas análises de Microscopia de Força Atômica a cura por Plasma apresentou melhor resultado, pois houve menor adesão entre o cantiliever e a superfície do revestimento com 7,8 nN para RCP 30 min e 12,6 nN para RC 1% p/p HMTA. Dados sobre o módulo de elasticidade revelam semelhança nas propriedades mecânicas.

- As amostras de LCC, resinas não curadas e revestimentos caracterizados por FTIR, apresentaram bandas características das ligações de O-H de fenol entre 3348 e 3369 $cm^{-1}$, de C-H entre 2925 e 2853 $cm^{-1}$, de C=C de anel aromático entre 1595 e 1483 $cm^{-1}$ e de C-O de fenol entre 1265 e 1231 $cm^{-1}$. A resina á base de LCC e colofónia, além de todas as bandas citadas acima, também apresentou uma banda característica de C=O em 1697 $cm^{-1}$ pela presença de ácidos carboxílicos.

- A baixa espessura dos revestimentos RNC, RColC, RE e RC 1% p/p HMTA aplicada nos corpos de prova (por volta de 50 µm) pode ter influenciado no surgimento do processo corrosivo. Porém, o revestimento curado por plasma não sofreu influencia da baixa espessura, mantendo-se intacto mesmo após três ciclos de ensaios de corrosão.

- De acordo com os ensaios cíclicos de corrosão (504 horas), o revestimento desenvolvido à base de LCC curado por plasma apresentou resistência a corrosão, mantendo-se sua integridade até o término dos ensaios, resultado promissor.

# CAPÍTULO 12

# SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

## *12. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS*

- Sintetizar a resina tipo novolac com a matéria-prima colofónia (100% p/p);
- Sintetizar a resina tipo novolac com a matéria-prima LCC (100% p/p);
- Determinar por Cromatografia de Exclusão de Tamanho as Massas Molares Numérica Média ($M_n$) e Ponderal Média ($M_w$) das resinas à base de LCC (40% p/p), à base de LCC e colofónia, colofónia (100% p/p) e LCC (100% p/p);
- Avaliar a estabilidade térmica por TG, DTG e DSC das formulações com colofónia (100% p/p) e LCC (100% p/p);
- Avaliar a resistência mecânica dessas resinas aplicando em outros materiais, tais como: madeira, cerâmica e aço;
- Estudar a morfologia das superfícies do revestimento por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM);
- Realizar uma avaliação econômica da cura do revestimento à base de LCC curado com HMTA e por plasma;
- Testar a resistência do revestimento fenólico à base de LCC curado por plasma quando exposto a corrosão microbiana.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

ABIQUIM, Guia da Indústria Química Brasileira, São Paulo, 2008.

ALBUQUERQUE, U. P. *et al*. Medicinal Plants of the *Caatinga* (semi-arid) Vegetation of NE Brazil: A quantitative approach. **Journal of Ethnopharmacology**. v. 114, p. 325-354, 2007.

ALAMILLA, J. L.; ESPINOSA-MEDINA, M. A.; SOSA, E. Modelling Steel Corrosion Damage in Soil Environment. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2628-2638, 2009.

ALLAN, S. Y.; CORNET, C. P.; McKENZIE, D. R.; BILEK, M. M. M. Ion Energy Measurements in Mesh Assisted Plasma Immersion Ion Implantation. J**. Plasma Fusion Res**. Series, v. 8, p. 1412 – 1416, 2009.

ALLINGER, N. L. *et al*. **Química Orgânica**. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, p. 218, 1976. Traduzido por: Ricardo Bicca de Alencastro, Jossyl de S. Peixoto e Luiz R. N. de Pinho.

AMARAL, P. S. T.; MOTHÉ, C. G. Revestimento Fenólico de Blendas LCC/Poliéster para cerâmicos: Parâmetros cinéticos. **Revista Analytica**, n. 11, p. 40-45, 2004.

AMBROZIN, A. R. P.; MONTEIRO, M. R.; SANTOS, A. O. CONTRI, P. P. KURI, S. E. Corrosão Corrosão galvânica de componentes veiculares ocasionada por impurezas do álcool combustível. **32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009a.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão Metálica Associada ao uso de Combustíveis Minerais e Biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009b.

BASTOS, V. D. **Desafios da Petroquímica Brasileira no Cenário Global**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 29, p. 321-358, 2009.

BERNARDES FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. Estudo de Polímeros por Microscopia Atômica. **Comunicado Técnico – Embrapa**. INSS 1517-4786. São Paulo, 2003.

BESSELER, E. **Construção e Caracterização de um Reator Indutivo – ICP para Corrosão de Materiais.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. Orientação: Peter Jürgen Tatsch e Stanislav A. Moshkalev.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of Plasma Physics**. 3 ed. New York: Springer, 2004.

BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; MULLEN, J. V. D. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta**, Part B, v. 57, p. 609–658, 2000.

BONIZZONI, G.; VASSALLO, E. Plasma physics and technology; industrial applications. **Vacuum**, v. 64, p. 327–336, 2002.

CAMPOS, M. C. V. **Estudos dos Ácidos naftênicos do Gasóleo pesado derivado do Petróleo Marlim**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Orientação: Elina Bastos Caramão.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2007.

CAPOBIANCO, J. P. Chave para o século XXI: Caju x Câncer. Disponível em: www.brasil.guide.com.br/port/meioamb/biodiv/divbio/chesecxxi/caju/index/php, acessado em 15/10/2009, às 19:31.

CARDOLITE. Test plan for cashew nut shell liquid, CAS Nº 8007-24-7: high production volume (HPV). Washington, Chemical Challenge Program, p.10, 2002.

CARIOCA, J. O. *et al*. Fine chemicals from the Brazilian cashew nut shell liquid. In: Brazilian workshop on green chemistry, Salvador, chap. 12, p. 253-280, 2008.

CARRINO, L.; MORONI, G.; POLINI, W. Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 121, p. 373–382, 2002.

CASTAÑO, J.G.; BOTERO, C. A.; RESTREPO, A. H.; AGUDELO, E. A.; CORREA E.; ECHEVERRÍA, F. **Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia**. Corrosion Science, 2009.

CASTRO, A. A. S. **Infra-estrutura Logística: Dutovias** – Parte I. Grupo de Supply Chain, Série de Artigos, n° 84, 2007.

CHIAN, A. C. L.; REUSCH, M. F. **Física de Plasma**. Volume I. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense, 1979.

CHU, P. K.; CHAN, C. Applications of plasma immersion ion implantation in microelectronics a brief review. **Surface and Coatings Technology**, v. 136, p.151-156, 2001.

COLTRO, L.; ALVES, R. M. V. Tratamento Superficial de Filmes Flexíveis por Plasma. **Informativo CETEA**, n. 2, v. 13, 2001.

CORREIA, D. Z. **Estudo de Misturas Poliméricas para Recuperação de Petróleo.** 2006. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Orientação: Profa. Cheila Gonçalves Mothé.

CRESPY, D.; BOZONNET, M.; MEIER, M. 100 Years of Bakelite, the Material of a 1000 Uses. **Angew. Chem. Int. Ed.** 47, p. 3322 – 3328, 2008.

DANTAS, T. N. C.; DANTAS, M. S. G.; DANTAS NETO, A. A.; D'ORNELLAS, C. V.; QUEIROZ L. R. Novel antioxidants from cashew nut shell liquid applied to gasoline stabilization. **Fuel**, v. 82, p. 1465–1469, 2003.

DENES, F. S.; MANOLACHE, S. **Macromolecular Plasma-Chemistry: an Emerging Field of Polymer Science** – Progress in Polymer Science, 1-71, 2004.

DIAS, L. A. M. **Estruturas de Aço: Conceitos, Técnicas e Linguagem**. 5 ed. São Paulo, Zigurate Editora, 2006.

ESMERALDO, M. A. **Preparação de novos compósitos suportados em Matriz de fibra vegetal/natural**. Ceará, 2006. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Universidade Federal do Ceará, Ceará. Orientação: Professor Doutora Selma Elaine Mazzetto.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes**: Ciência e Tecnologia. 3 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, p. 300-306, 2005.

FELIPINI, C. L. **Noções sobre plasma térmico e suas aplicações**. Integração, ano XI, n. 41, p. 147-151, 2005.

FERNANDES, P. S. T. Montagens Industriais: Planejamento, Execução e Controle. 2 ed. São Paulo: Artliber, p. 156 e 157, 2009.

FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. Microscopia de Força Atômica aplicada em Imunoensaios. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 137-142, 2006.

FERREIRA, M.; CAMARGO JUNIOR, S. S.; BARBOSA, B. M.; GOMES, R. V. B.; LACHTERMACHER, M. G.; QUINTELA, J. Propriedades Mecânicas de Epóxis Utilizadas no Recobrimento Interno de Oleodutos e Gasodutos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 3, p. 180-187, 2002.

FIGUEIRÊDO JUNIOR, H. S. Desafios para a Cajucultura no Brasil: O comportamento da Oferta e Demanda da Castanha de Caju. **Revista Econômica do Nordeste**, Brasília, v. 37, n. 4, p. 550-571, out./dez. 2006.

FIGUEIRÊDO JUNIOR, H. S. É hora da produtividade. SINDICAJU. Disponível em www.sindicaju.org.br/site/noticia.produtividade.html, 2007. Acessado em 05 Set 2009.

FINK, J. K. **Reactive Polymers Fundamentals and Applications**: A concise Guide to Industrial Polymers. Nova York: William Andrew Publishing, 2005. p. 241, 245.

FOGLIATTI, M. C.; FILIPPO, S.; GOUDARD, B. **Avaliação de Impactos Ambientais: Aplicação aos Sistemas de Transporte**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, p. 181, 2004.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 01, 2007.

Global Phenolic Resins Association. **Phenolic resins**: past, present and future…, 2007. Disponível em: www.grpraweb.com/38. Acessado em: 14 Set 2009.

JEFFREY, R.; MELCHERS, R. Corrosion of vertical mild steel strips in seawater. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2291-2297, 2009.

GOMATHI, N.; NEOGI, S. Surface modification of polypropylene using argon plasma: Statistical optimization of the process variables. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 7590-7600, 2009.

KIMURA, R. M. **Indústria brasileira de petróleo: Uma análise da cadeia de valor agregado**. 2006. Monografia de Bacharelado, Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de janeiro, Rio de Janeiro.

KNOP, A.; PILATO, L. **Phenolic Resins**: Chemistry, Applications, Performance and Future Directions. Berlin: Springer – Verlag, 1985, p. 1, 5, 6.

KURIAKOSE, A. P.; MANJOORAN, S. K. B. Bitumenous paint from refinery sludge. **Surface and Coatings Technology**, v. 145, p. 132 – 138, 2001.

LEITE, J. L. **Processamento e Caracterização de Compósitos Formados por resina Fenólica e Fibras de Bagaço de Cana como Reforço**. Florianópolis,

2002. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal de Santa Catarina. Orientação: Professor Doutor Antônio Augusto Ulson de Souza.

LIMA, P. C. R.; QUEIROS FILHO, A. P.; NAZARENO, C.; TAVARES, W. M. L. Os desafios do Pré-sal. Câmara dos Deputados Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica, Centro de Documentação e Informação Edições Câmara Brasília, 2009. Disponível em: www.presal.org.br/publicacao.php. Acesso em 27 Out 2009 às 15:25.

LIU, X.; XIN, W.; ZHANG, J. Rosin-derived imide-diacids as epoxy curing agents for enhanced performance. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 2520-2524, 2010.

LOMONACO, D. *et al*. Study of tecnical CNSL and its main components as new Green larvicides. The Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 31-33, 2009.

LOPES, A. A. S. *et al*. Study of antioxidant property of a thiophosphorated compound derived from cashew nut shell liquid in hydrogenated naphthenics oils. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 1, p. 119-127, 2008.

LOPES, G. Mais do que um simples aperitivo: Líquido extraído da castanha de caju pode ser utilizado na indústria automobilística. Ciência Hoje on-line. Disponível em: http://cienciahoje.uol.com.br/controlPanel/materia/view/3762, 2002. Acessado em 12 Out 2009, às 13:40.

LOUREIRO, A. M. V. Estudo da Corrosão de Dutos Enterrados em Solos Contaminados por Substâncias Químicas.

LUBI, M. C.; THACHIL, E.T. Cashew nut Shell liquid (CNSL): a versatile monomer for polymer synthesis. **Designed Monomers and Polymers**, v. 3, n. 2, p.123-153, 2000.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, p. 10 e 11, 1985.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da Castanha de Caju: Oportunidades e Desafios no Contexto do Desenvolvimento e Sustentabilidade Industrial. **Química Nova**, Ceará, v. 32, n. 3, p. 732 – 741, 2009.

MELO FILHO, J. R. T. Fruticultura: Caju oferece emprego e renda nas longas estiagens. Informativo Técnico. Revista Gleba, Edição Outubro, 2002. Disponível em: http://www.cna.org.br/Gleba02/Out/ArtigoCaju.htm. Acesso em 03/10/2009, às 20:30.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia de Polímeros**. São Paulo: Polígono S.A., p. 49, 1975. Traduzido por: Caetano Belliboni.

MENON, A. R. R.; AIGBODION, A. I.; PILLAI, C. K. S.; MATHEW, N. M. Processability characteristics and physic-mechanical properties of natural rubber modified with cashew nut shell liquid and cashew nut shell liquid-formaldehyde resin. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 163-168, 2002.

MORAIS, J. H.; MACIEL, H. S.; DUTRA, J. C. N.; MELLO, S. A. C.; SOARES, A. S. S.;MASSI, M. **Modificação Superficial de Borracha EPDM por Plasma: Estudo Comparativo sobre a Ação de Diferentes Gases**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro, Foz do Iguaçu, Brasil, 2006.

MOREIRA, L. F. B.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F. Estudo da Interatividade entre macromoléculas asfaltênicas e compostos estabilizantes: LCC e Cardanol. **Polímeros: ciência e tecnologia**, 1998.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Ieditora, 2002.

MOTHÉ, C. G.; CASTRO, S. M.; GANEM, M. e SILVA, T. C. **Potencialidades e Perspectivas do LCC obtido na Agroindústria do Caju.** Revista de Química Industrial, v. 62, n. 708/709, p. 19 -23, 1996.

MOTHÉ C. G.; CORREIA, D. Z.; SILVA, T. C. **Potencialidades do Cajueiro:** Caracterização Tecnológica e Aplicação. Rio de Janeiro: Publit Soluções Editoriais, 2007.

MOTHÉ C. G.; MILFONT, W. N. Aplicações do LCC: Líquido da Casca de Castanha de Caju. **Revista de Química Industrial**. 695, p. 15-19, 1994.

MOTHE, C. G.; VIEIRA, C. R. Biorevestimento Protetor Contra a Corrosão com Processo de Cura por Plasma. **11º Congresso Internacional de Tintas & 11 th International Coating Congress**, ABRAFATI, São Paulo, 2009.

MOTHE, C. G.; VIEIRA, C. R. Caracterização de Revestimento Fenólico de LCC Curado por Plasma por TG/DTG, DSC, FTIR e AFM. **10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Paraná, 2009.

MOTHÉ, C. G.; VIEIRA, C. R.; SIMÃO, R. **Composição e Processo de Obtenção de Resinas Fenólicas e Método de Cura para Superfícies Metálicas**. Universidade Federal do Rio de janeiro. PI 220801428936. Depósito em 06 Maio 2008.

MÜNCH, M. G. **Reservas de petróleo e gás: os investidores possuem informação suficiente para suas análises**. 4° PDPETRO, São Paulo, 2007.

MWAIKAMBO, L.Y.; ANSELL, M. P. Cure characteristics of alkali catalysed cashew nut shell liquid-formaldehyde resin. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 3693 – 3698, 2001.

NARASIMHAN, B.; PANGHAL, A.; SINGH, N. DHAKE, A. S. Efficiency of anacardic acid as preservation in tomato products. Journal of Food Processing and Presenvation, v. 32, p. 600-609, 2008.

NEVES, B. R. A.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, p. 1-12, 1998.

NÓBREGA, C. A.; CHANG, H. K.; BRAGA, A. C. O.; FERREIRA, J. OLIVA, A. PEDE, M. A. Z. Avaliação preliminar da corrosividade de solo com o emprego de

resistividade elétrica em uma planta industrial utilizada para armazenamento de derivados de petróleo. **Geociências**, UNESP, v. 22, p. 83-93, 2003.

NÓBREGA, A. C. V.; SILVA, D. R.; BARBOSA, A. F. F.; PIMENTA, G. S. Proposta de um Plano de Monitoramento e Controle de Corrosão para Dutos de Transporte. **6º Conferência sobre Tecnologia de Equipamento, 22º Congresso Brasileiro de Corrosão**, 19 a 21 de agosto, Salvador, BA, Brasil, 2002.

NUNES, L. P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, p. 1, 2007.

OLIVERIA, C. S. Caracterização por Microscopia de Força Atômica de Camadas Lipídicas Imobilizadas em Superfícies. Florianópolis, 2007. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Santa Catarina. Orientação: André Avelino Pasa.

OLIVEIRA, F. B. **Utilização de Matéria-Prima Obtida de Fonte Renovável na Preparação de Compósitos de Matriz do tipo Fenólica**. São Carlos, 2008. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2008. Orientação: Elisabete Frollini.

OGUZIE, E. E.; AGOCHUKWU, I. B.; ONUCHUKWU, A. I. Monitoring the corrosion susceptibility of mild steel in varied soil textures by corrosion product count technique. **Materials Chemistry and Physics**, v. 84, p. 1-6, 2004.

OTHMER H. **Encyclopedia of Chemical Tecnology**. Canada, Wiley-Interscience, 3ª. v. 9, p. 267, 1980.

PARAMASHIVAPPA, R.; KUMAR, P. P.; VITHAYATHIL, P. J.; RAO, A. S. Novel Method for Isolation of Major Phenolic Constituents from Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid. **J. Agric. Food Chem**. v. 49, p. 2548-2551, 2001.

PASSOS, M. F. S. A. Gasoduto Brasil-Bolívia. **Economia &Energia**, Brasília, v. 10, Set – Out, 1998, disponível em http://ecen.com/eee10/gasp.htm, acessado em 11/11/2009.

PAULA, P. S. T. A. **Revestimento Fenólico a partir de LCC para Cerâmicos: Síntese e Caracterização.** Rio de Janeiro, 2004. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Orientação: Professora Doutora Cheila G. Mothé.

PILLACA, E. J. D. M.; KOSTOV, K. G. Estudo do processo de implantação Iônica por Imersão em Plasma com Campo magnético Externo. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 2. P. 69 – 73, 2007.

POLETTI G.; ORSINI, F.; RAFFAELE-ADDAMO, RICCARDI, A.; C., SELLI, E. Cold plasma treatment of PET fabrics: AFM surface morphology characterisation. **Applied Surface Science**, v. 219, p. 311-316, 2003.

REJOWSKI JUNIOR, R.; PINTO, J. N. **Programação de Distribuição Dutoviária de Derivados de Petróleo.** Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, n. 46, p. 134 - 166, 2003.

RIEGEL, I. C.; FREITAS, L. L.; SAMIOS, D. Envelhecimento Físico de Sistemas DGEBA/DDM Investigado por Análise Térmica (DSC/DMA). **Polímeros**, v. 9, n. 3, 1996.

RIOS, M. A. S. Modificação Química do LCC proporciona a inclusão de um subproduto do caju no setor de química fina. Toda Fruta. Disponível em: www.todafruta.com.be/todafruta/mostra_conteudo.asp?conteudo=14996.
Acessado em: 12 Out 2009, às 14:12.

SANTOS, M. L.; MAGALHÃES, G. C. Utilization of cashew nut shell liquid from Anacardium Occidentale as starting material for organic synthesis: a novel route to lasiodiplodin from cardols. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 10, n. 1, p. 13-20, 1999.

SILVA, F. J. A.; MATOS, J. E. X. A note on the potencial of CNSL in fuel blends for engines in Brasil. **Rev. Tecnol. Fortaleza**, v. 3, n. 1, p. 98-96, 2009.

SILVA FILHO, J. F.; OLIVEIRA, H. F.; SILVA, M. E. S. R.; LINS, V. F. C. Avaliação da Integridade de Recobrimentos Compósitos de PET como proteção Contra Corrosão em Aço. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, n. 4, v. 4, p. 16-20, 2008.

SILVA, G.; UEDA, J. O.; ROSSI, J. O.; MELLO, C. B. Influência da Implantação Iônica em Plasma de Nitrogênio nas Propriedades Superficiais do Aço Inoxidável 304. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, n. 4, p. 223-225, 2006.

SILVEIRA, M. A. B. N. **Colapso Incremental de Dutos Corroídos Pressurizados Internamente sob Flexão Alternada: Revisão de Métodos Numéricos e Desenvolvimento de Testes Experimentais**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro**, Editora LTC, 2000. Tradução: Paula Fernandes de Aguiar e Ricardo Bicca de Alencastro.

SMITH, P. A.; SON, P. S.; CALLAGHAN, P. M.; JEDERBERG, W. W.; KUHLMANN, K. K.; STILL, K. R. Sampling and Analysis of Airborne Resin Acids and Solvent-Soluble material derived from Heated Colophony (Rosin) Flux: A Method to Quantify Exposure to Sensitizing Compounds Liberated during Electronics Soldering. **Toxicology**, v. 111, p. 225-238, 1996.

SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, J. A. **Indústria de Processos Químicos**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1997. Tradução: Horacio Macedo.

SOARES, C. G.; GARBATON, Y.; ZAYED, A. WANG, G. Corrosion wastage model for ship crude oil tanks. **Corrosion Science**, v. 50, p. 3095-3106, 2008.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica 1**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1996, p. 73. Tradução: Horacio Macedo.

SOSA, E.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Time-Correlations in the dynamics of hazardous material pipelines incidents. Journal of Hazardous Materials. v. 165, p. 1204-1209, 2009.

SOUZA FILHO, E. M. Variable Neighborhood Search (VNS) Aplicado ao Problema de Distribuição Dutoviária. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOUZA JUNIOR, F. G.; SOARES, B. G.; SIDDARAMAIAH, BARRA, G. M. O.; HERBST, M. H. Influence of plasticizers (DOP and CNSL) on mechanical and electrical properties of SBS/polyaniline blends. **Polymer**, v. 47, p. 7548 – 7553, 2006.

SOUZA JUNIOR, F. G.; PINTO, J. C.; SOARES, B. G. SBS/Pani.DBSA mixture plasticized with DOP and NCLS – Effect of the plasticizers on the probability density of volume resistivity measurements. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 2007–2016, 2007.

SRIDHARAN, K.; WILSON, E. H.; LAWRENCE, D. F.; JACOBS, J. R. Application of hydrocarbon plasmas for modifying near-surface characteristics of bearing steel. **Applied Surface Science**, v. 222, p. 208-214, 2004.

SUMMER, M.J.; SANKARAPANDIAN, M.; MCGRATHA, J. E.; RIFFLEA, J. S.; SORATHIA, U. Flame Retardant Novolac-Bisphthalonitrile Structural Thermosets. **Polymer**, v. 43, p. 5069-5076, 2002.

TSE, H. C.; MAN, H. C.; YUE, T. M. Effect of electric field on plasma control during CO2 laser welding. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 33, p. 181-189, 2000.

TEIXEIRA, L. S. G.; SOUZA, J. C.; SANTOS, H. C.; PONTES, L. A. M.; GUIMARÃES, P. R. B.; SOBRINHO, E. V.; VIANNA, R. F. The influence of Cu, Fe, Ni, Pb and Zn on gum formation in the Brazilian automotive gasoline. **Fuel Processing Technology**, v. 88, 73-76, 2007.

THOMAS, J. E. *et al.* **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Interciência, Rio de Janeiro, 2001, p. 4, 5, 2001.

VASCONCELOS, F. Ciência estuda caju no combate ao câncer. Jornal Saúde - Secretaria de comunicação da UNB. Disponível em: www.saudeemmovimento.com.br/reportagem/noticia_exibe.asp?cod_noticia=2962 , acessado em 15/10/2009, às 19:23.

VIANA, H.; OOIJ, W. J. V. AOKI, I. V.; Projeto Fatorial de Experimentos na Avaliação do Processo de Polimerização por Plasma na Obtenção de Pré-Tratamentos em Sistemas de Pintura para Aço Carbono. 6° COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos 22° CONBRASCORR, Congresso Brasileiro de Corrosão, Salvador Bahia, 2002.

VIEIRA, C. R.; MOTHÉ, C. G.; SIMÃO, R. Revestimento Anticorrosivo á base de Subproduto da Agroindústria do Caju Curado por Plasma. **Revista Analytica**, n. 34, p.78-84, 2008.

VILANI, C. **Modificação Superficial por Plasma de Rádio-Frequência de Membranas de Poliuretano para pervaporação de misturas Metanol/MTBE**. 2006. Dissertação de Doutorado. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Orientação: Alberto Cláudio Habert e Carlos Alberto Achete.

WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**. A Ready – Reference Book of Chemistry and Physical Data. 49$^{th}$ edition. Nova York: The Chemical Bubber Co. 1968.

WILLIAMS, J. G. **Composite Material Offshore Corrosion Solutions**. Workshop on Corrosion Control of Marine Structures and Pipelines. Galveston, Texas, 1999.

WOLYNEC. S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, p. 173, 2003.

***Sites Acessados:***

www.fao.org, acessado em 23/09/2009, 14:45;

www.gpraweb.com, acessado em 14/09/2009, 10:20;

*http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br, acessado em* 18/09/2009, 17:30;

www.cna.org.br/gleba02/out/artigocaju.htm, acessado em 03/10/2009, 12:40;

*www.ibge.gov.br, acessado em 03/10/2009, 15:40;*

www2.petrobras.com.br, acessado em 21/10/2009, 12:14;

www.bp.com, acessado em 21/10/2009, 19:15;

www.anp.gov.br, acessado em 21/10/2009, 20:11;

www.petroleo.ufrj.br, acessado em 22/10/2009, 21:05;

www.cepetro.unicamp.br, acessado em 25/10/2009, 10:29;

www.antt.gov.br, acessado em 27/10/ 2009, 13:49;

http://mail.conduto.com/sitetest/portugese/dutos.html, 27/10/2009, às 14:48;

www.fotosearch.com.br/glw145/gwp103001, 27/10/2009 às 19:44;

www.tbg.com.br, 11/11/2009 às 10:44;

http://ecen.com/eee10/gasp.htm, 11/11/2009 às 10:58;

www.abraco.org.br, 11/10/2009 às 15:35;

www.biodiesel.gob.br, 16/11/2009, às 13:40;

www.plasma.inpe.br, 25/11/2009, às 16:35;

www-old.if.uff.br/plasma/plasma, 25/11/2009, às 17:20;

www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/dutos/aa_causas.asp, 03/12/2009 às 10:50;

http://fap01.if.usp.br, 27/12/2009, às 11:40.