Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Revestimentos Anticorrosivos para Tanques de Armazenamento de Petroquímicos

Jeferson L. Oliveira[1], Walter Souza[2], Cosmelina G. da Silva[3], Isabel C. P. Margarit-Mattos[4], Oscar R. Mattos[5],Joaquim P. Quintela[6], Victor Solymossy[7]

Abstract

The anticorrosive performance of commercial coatings that can be employed inside petrochemical storing reservoirs was evaluated. The aim is to select products able to extend the time between maintenances. Some of the products tested are composites and formulas with novolac resins. The tests were: cathodic delamination and total immersion in distilled water at 40ºC, formation water at 80ºC, NaOH 20%, H_2SO_4 20%, MIBK, ethanol and naphtha. The performance evaluation took into account the presence of corrosion, blistering, adhesion loss and electrochemical properties. Based on the results, considerations are made about the adequacy of tests and procedures for the new generations of organic anticorrosive coatings.

Keywords: Anticorrosive, coatings, composites.

Resumo

Foi avaliado o desempenho anticorrosivo de revestimentos comerciais que podem ser usados no interior de tanques de armazenamento de petroquímicos. O objetivo é identificar produtos que possibilitem aumentar o intervalo de tempo entre paradas para manutenção. Nos produtos ensaiados incluem-se compósitos e fórmulas com resinas novolac. Os ensaios realizados foram: delaminação catódica e imersão total em água destilada a 40ºC, água de formação sintética a 80ºC, NaOH 20%, H_2SO_4 20%, MIBK, etanol e nafta. A avaliação de desempenho considerou presença de corrosão, empolamento, perda de aderência e propriedades eletroquímicas. Com base nos resultados são feitas considerações sobre adequação de ensaios e procedimentos para as novas gerações de revestimentos orgânicos anticorrosivos.

Palavras-chave: Anticorrosivos, revestimento, compósitos.

[1] Químico Industrial – FUNDAÇÃO COPPETEC - UFRJ
[2] Químico – FUNDAÇÃO COPPETEC - UFRJ
[3] Pós-doutoranda, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PEMM/COPPE - UFRJ
[4] Doutora, Professora – Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química UFRJ
[5] Doutor, Professor, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PEMM/COPPE - UFRJ
[6] Mestre, Engenheiro Químico – CENPES / PETROBRAS
[7] Mestre, Químico – CENPES / PETROBRAS

1. Introdução

A vida útil de equipamentos metálicos submetidos a ambientes agressivos depende da proteção de suas superfícies. Por isso, constantes inovações de revestimentos protetores com alto teor de sólidos, resinas novolac e compósitos são comuns em vários setores da indústria. As resinas novolac, se comparadas às resinas convencionais, apresentam maior número de grupos funcionais; enquanto as resinas epóxi bisfenol contêm até dois grupos epóxi por molécula, as resinas epóxi novolac podem ter sete ou mais grupos, produzindo uma estrutura com maior grau de entrecruzamento.

Nas indústrias químicas, petroquímicas, de papel e celulose, e outras onde há grandes estruturas metálicas para armazenagem tais como: reservatórios, tanques e diques, há o agravante de paradas para manutenções preventivas que são dispendiosas. Dessa forma, revestimentos com proposta de maior durabilidade, tempo de cura abreviado e materiais compósitos ganham importância no setor de anticorrosivos (1-4).

Os revestimentos compósitos são carregados com material cerâmico. Os mais comuns contêm vidro na forma de fibra ou flocos, *glass flake*. Sua durabilidade é definida pela durabilidade dos componentes: fibra (ou flocos) de vidro, matriz polimérica e interface (3). O ataque do meio por umidade, por exemplo, pode reduzir a resistência mecânica da fibra de vidro e, na resina, aumentar sua plasticidade, iniciar micro-fissuras ou causar inchamento (5, 6).

As propostas comerciais para revestimentos compósitos garantem maior durabilidade, boa estabilidade dimensional numa alta faixa de temperatura, alta força dielétrica e baixa permeabilidade. Essas características contribuiriam diretamente para a prevenção da corrosão. Contudo, o desempenho desses revestimentos ainda não está bem caracterizado e nem existem ensaios acelerados consolidados que possam ser utilizados ao menos para comparar o comportamento desses compósitos com revestimentos tradicionais. Essas mesmas restrições se aplicam às novas gerações de resinas.

Neste trabalho o objetivo é avaliar revestimentos comerciais considerados de altíssimo desempenho para parte interna de tanques de armazenagem de petroquímicos. Todos os revestimentos selecionados possuem alto teor de sólidos e entre eles encontram-se compósitos e fórmulas com resinas novolac.

2. Materiais e Métodos

2.1 – Características Técnicas dos Revestimentos

Os produtos foram divididos em dois grupos, a saber: um grupo que possui vidro em sua formulação e o outro grupo que não possui.

Tabela 1. Características dos Revestimentos: tipo de resina, espessura seca, presença ou ausência de vidro.

REVESTIMENTO	TIPO DE RESINA	PRESENÇA DE VIDRO	ESPESSURA SECA (μm)
EP1	EPÓXI	NÃO	570 ± 134
EP2		NÃO	764 ± 289
EP3		NÃO	1180 ± 240
EP4		NÃO	870 ± 136
EP5		SIM	942 ± 256
EPN1	EPÓXI NOVOLAC	NÃO	814 ± 168
EPN2		SIM	1123 ± 294
EPN3		NÃO	732 ± 95
EV1	ÉSTER-VINÍLICA	SIM	750 a 2300
EV2		SIM	2490 a 4340
EVN1	ÉSTER VINÍLICA NOVOLAC	SIM	524 ± 146
EVN2		SIM	3600 a 6830
EVN3		SIM	3200 a 3390
EVN4		SIM	1000 ± 136
OX	OXIRANO	NÃO	1134 ± 348
UR	URETANO	NÃO	1140 ± 495

Os revestimentos EV2, EVN2 e EVN3 são aplicados em camadas, a saber: primer, argamassa, manta de fibra de vidro impregnada com resina e acabamento. Embora haja 16 siglas, os produtos EVN2, EVN3 e EVN4 são idênticos em composição. As diferenças consistem em que EVN3 não possui acabamento, de maneira que sua camada mais externa é a manta de fibra de vidro impregnada com a resina e que EVN4 não possui argamassa nem manta de fibra de vidro. Todos os produtos são bicomponentes e foram aplicados com rolo ou trincha em pelo menos duas demãos em chapas de aço carbono com 10X15 cm. As chapas foram desengraxadas e jateadas com granalha angular. A rugosidade da superfície foi de aproximadamente 70 μm.

2.2 – Ensaios de Imersão

Os ensaios de imersão foram:

- Imersão em solução simuladora de água de formação a 80º C (70.000 ppm de cloreto, 21 g/L de acetato de sódio e ajuste de pH até 5 com ácido clorídrico).
- Imersão em água destilada a 40ºC.
- Imersão em solução de hidróxido de sódio a 20%.
- Imersão em solução de ácido sulfúrico a 20%.
- Imersão em nafta aromática.
- Imersão em álcool etílico.
- Imersão em metil isobutil cetona (MIBK).

O ensaio de imersão em água de formação sintética teve duração de três meses, enquanto todos os outros tiveram duração de doze meses.

2.3 – Ensaio de Descolamento Catódico

O ensaio foi realizado segundo critérios sugeridos pela Norma ASTM G8. Este método é um procedimento acelerado para comparar a suscetibilidade de revestimentos à delaminação. Foi feito um furo no revestimento expondo o substrato. Em seguida, as amostras foram imersas em solução simuladora de água de formação. Após a imersão, as amostras foram polarizadas catodicamente até o potencial de -1,378 V em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Como contra-eletrodo, utilizou-se uma rede de titânio revestida com óxidos de terras raras. A delaminação foi medida para amostras em triplicata após 1, 2 e 3 meses de ensaio. A área delaminada foi fotografada e medida por tratamento de imagens utilizando o programa IMAGE-PRO PLUS 4.5.

2.4 – Avaliação de Desempenho

O desempenho dos revestimentos foi avaliado por:

- Variação de suas propriedades eletroquímicas com medidas de impedância.
- Perda de aderência pelo método pull-off (ASTM D 4541).
- Ocorrência de corrosão aparente e no substrato.
- Ocorrência de empolamento segundo a Norma ASTM D 714.

Impedância: Foram realizadas medidas de impedância eletroquímica em amostras não ensaiadas e em amostras provenientes dos ensaios de imersão. Após o término dos ensaios de imersão, as amostras foram lavadas e colocadas para secar no ambiente do laboratório. Após cerca de trinta dias, elas eram imersas em solução simuladora de água de formação por 24 horas. Após esse período, procedia-se a medida de impedância em caixa de Faraday, com células de três eletrodos, onde a chapa pintada servia de fundo e era fixada por pressão com o'ring. O eletrodo de calomelano saturado foi usado como referência e uma tela de platina foi usada como eletrodo auxiliar. As medidas foram feitas com controle potenciostático no potencial de circuito aberto de cada amostra. A faixa de freqüências selecionada foi de 40kHz até 4mHz. A amplitude da perturbação em potencial variou entre 10 e 20 mV, conforme a necessidade de melhorar a qualidade das medidas. O equipamento utilizado foi um FEMTOSTAT FAS2 da GAMRY Instruments Inc, controlado pelo programa PHE200 da mesma empresa. Dos diagramas de impedância foram obtidos valores de resistência e capacitância pelo seguinte critério: i) quando o diagrama se caracterizava por um arco capacitivo, o valor da componente resistiva da impedância correspondente ao ponto de máximo do diagrama era obtido e multiplicado por 2 (dois). Com este valor de resistência (R), calculava-se a capacitância (C) pela fórmula:

$$C = (2\pi f_{máx} R)^{-1}$$

onde $f_{máx}$ é a freqüência correspondente ao ponto de máximo no diagrama;.ii) quando o diagrama não apresentava ponto de máximo bem definido, os valores de resistência e capacitância eram obtidos por simulação com rotina SIMPLEX, considerando um circuito equivalente RC.

Perda de Aderência: O grau de aderência de cada revestimento, antes e após os ensaios, foi medido com equipamento PATTI 110 Coatings and Adhesive Tester, pistão F8. Os *dollies* foram jateados com areia e limpos em banho de álcool etílico, com ultra-som, durante 24 minutos. Depois de secos em ar frio, os *dollies* eram colados com adesivo RENGEL SW 404 BR (Resina Epóxi Bisfenol A) e as amostras colocadas em estufa a 40ºC, durante 24 horas.

Os resultados são apresentados considerando o tipo de arrancamento e força aplicada ao *dolly*. O tipo de arrancamento variou entre:

i) arrancamento com exposição do substrato, que se denominou aderência (A);
ii) arrancamento na matriz do revestimento, que se denominou coesão (C);
iii) arrancamento na cola (G).

Embora este não seja critério sugerido por norma, acredita-se que esta forma de apresentação facilita a análise dos resultados. As tensões de ruptura são apresentadas em diagramas de barras.

Corrosão: A ocorrência de corrosão não será graduada de acordo com padrões normalizados porque, devido à alta resistência química dos revestimentos, não foi possível retirá-los de forma eficiente para avaliar a condição de toda a área do substrato. Os casos de corrosão relatados foram observados nos ensaios de perda de aderência ou após esmerilhamento e ataque químico de uma pequena área do revestimento.

Os resultados de resistência, capacitância e aderência são apresentados na forma de diagramas de barras, sempre comparando as amostras ao final de cada ensaio com as amostras que caracterizaram o estado inicial de cada revestimento.

2.5 – Apresentação e Tratamento Estatístico dos Dados

O software utilizado para confecção dos gráficos e tratamento estatístico dos dados foi o Origin 7.0.

No caso de medidas realizadas em duplicata, apresenta-se a média aritmética dos resultados. Isso só aconteceu em poucos casos, onde a dificuldade de medida era grande e os resultados se apresentavam reprodutivos.

No caso de medidas em triplicata, os resultados apresentam barra de erro correspondente à amplitude média de variação.

No caso de medidas em maior número, as barras correspondem ao desvio padrão.

3. Resultados e Discussões

Com o objetivo de facilitar a visualização dos resultados foi adotado o critério de sombrear com amarelo os dados dos revestimentos sem vidro e sombrear com azul os dados dos revestimentos com vidro. Além disso, as tintas foram agrupadas conforme a natureza da resina em: epóxis, epóxis novolac, éster vinílicas, éster vinílicas novolac, oxirano e uretano.

3.1 – Avaliação de desempenho em função da natureza do meio de imersão:

Na Tabela 2 estão os resultados da inspeção visual das amostras após os ensaios de imersão. Nenhum revestimento apresentou corrosão aparente. Alguns apresentaram empolamento (E) e corrosão no substrato (C). O grau de empolamento está indicado logo

abaixo da letra E. Os resultados das medidas de aderência são apresentados na Tabela 3 e Figura1.

Ensaios com temperatura:

Os ensaios mais agressivos foram aqueles com temperatura mais elevada, a saber: imersão em água destilada a 40°C e imersão em água produzida a 80°C. Os revestimentos que não apresentaram empolamento, corrosão ou problemas de aderência nesses ensaios foram EPN3 e EV1.

Tabela 2: Avaliação de desempenho ao final dos ensaios de imersão.
E: Empolamento; **C:** Corrosão no substrato

Revestimento	Ensaios													
	Água 40°C		Nafta		Mibk		Etanol		NaOH 20%		H_2SO_4 20%		Água de formação 80°C	
Grupo de Epoxis														
EP1		C												C
EP2	E 2M	C												
EP3					E 2MD		E 2MD	C					E 2M	
EP4		C			E 2MD	C	E 2MD	C						C
EP5	E 4M	C					E 2M		E 4MD					
Grupo de Epoxis Novolac														
EPN1					E 2F									
EPN2	E 8D	C							E 8D					
EPN3														
Grupo de Éster Vinílicas														
EV1														
EV2		C			E 2F									C
Grupo de Éster Vinílicas Novolac														
EVN1		C												
EVN4														
EVN3							E 4M							C
EVN2									E 2F					C
Grupo de Oxirano														
OX	E 2M													
Grupo de Uretano														
UR		C			X*	X*		C						C

* Amostras retiradas com 5 dias de ensaio. O revestimento não resistiu ao meio.

Os revestimentos EPN1 e EVN4 também não apresentaram nem empolamento nem corrosão. No entanto, já estavam apresentando perda de aderência ao final desses ensaios conforme mostrado na Tabela 3. Os valores das tensões de ruptura são de aproximadamente 15 MPa para EPN1 e 10 MPa para EVN4, vide Figura 1.

Tabela 3: Medidas de aderência.
Tipo de Ruptura: C: Coesão; A: Aderência com exposição do substrato; G: Cola

Revestimento	Cond. Iniciais	Água 40ºC	Nafta	Mibk	Etanol	NaOH 20%	H_2SO_4 20%	Água de formação 80ºC
Grupo de Epoxis								
EP1	C	**A**	C	C	C	C	C	**A**
EP2	**A**	**A**	**A**	**A**	**A**	**A**	**A**	**A**
EP3	C	**A**	C	**A**	**A**	G	G	C
EP4	G	**A**	G	**A**	**A**	**A**	G	**A**
EP5	C	**A**	C	C	**A**	C	C	C
Grupo de Epoxis Novolac								
EPN1	C	G	G	C	**A**	G	**A**	**A**
EPN2	C	**A**	**A**	C	C	C	C	C
EPN3	C	C	C	C	C	**A**	C	C
Grupo de Éster Vinílicas								
EV1	C	C	C	C	C	C	C	C
EV2	C	C	C	C	C	C	C	C
Grupo de Éster Vinílicas Novolac								
EVN1	**A**	C	**A**	C	**A**	**A**	C	C
EVN4	C	C	C	C	**A**	C	C	**A**
EVN3	C	C	C	C	C	C	C	C
EVN2	C	C	C	C	C	C	C	C
Grupo de Oxirano								
OX	**A**	**A**	**A**	**A**	**A**	**A**	**A**	**A**
Grupo de Uretano								
UR	C	C	**A**	*	**A**	C	G	C

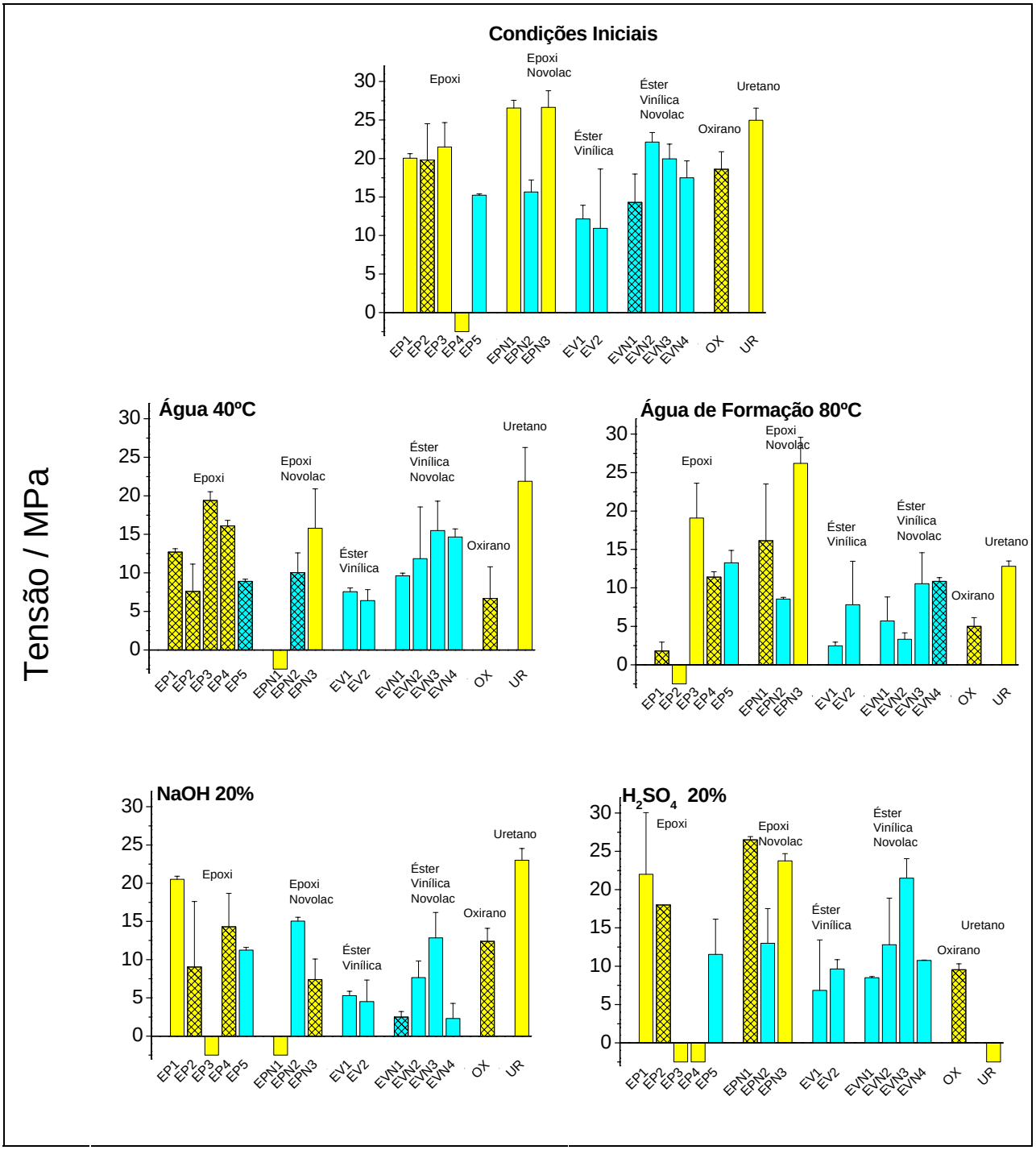
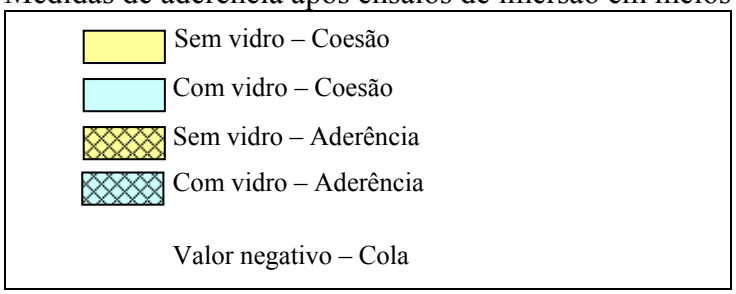


Figura 1: Medidas de aderência após ensaios de imersão em meios aquosos.



Na Figura 2 estão as resistências obtidas de medidas de impedância em amostras não ensaiadas (medida inicial) e após imersão nos meios aquosos (medida final). Na Figura 3 estão os valores de capacitância que também foram obtidos das mesmas medidas de impedância (vide item 2.4). Nas medidas iniciais não se observa nenhuma diferença significativa entre os revestimentos. As resistências iniciais estão entre 10^{11}-10^{12} $\Omega.cm^2$. As capacitâncias são da ordem de 10^{-11}- 10^{-10} $F.cm^{-2}$.

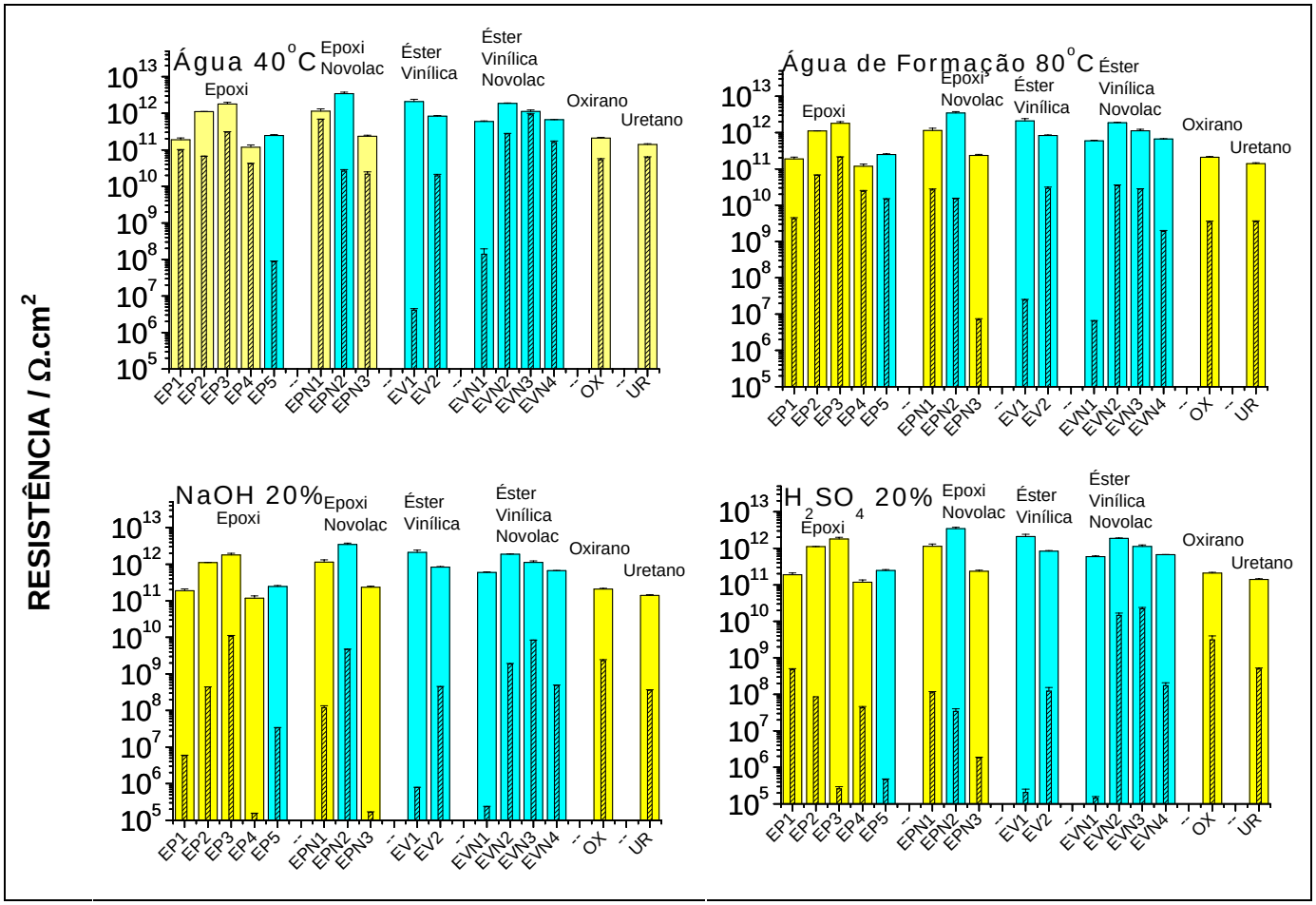
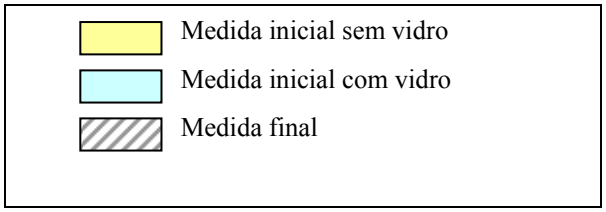


Figura 2: Resistência dos revestimentos após ensaios de imersão em meios aquosos.



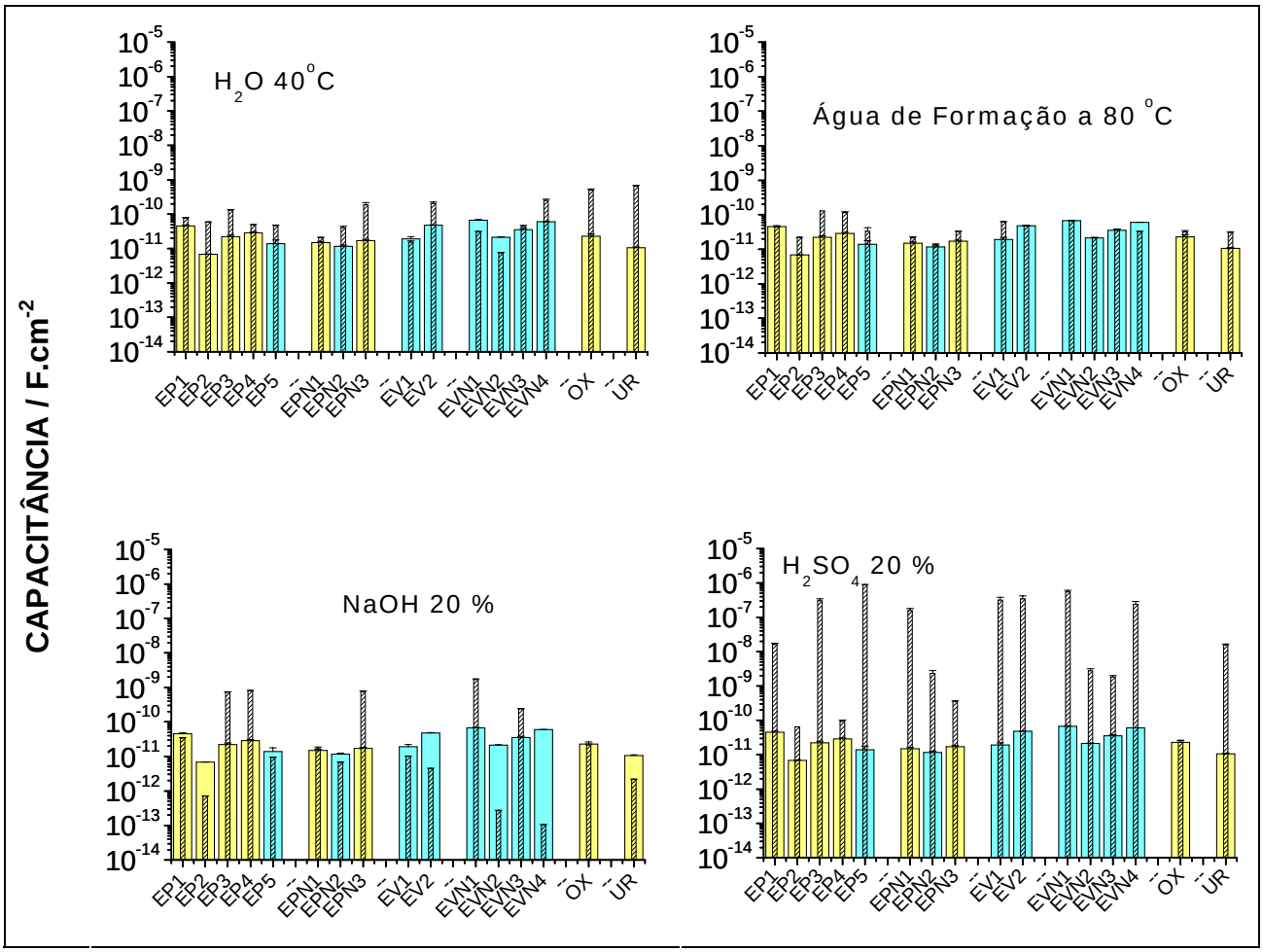
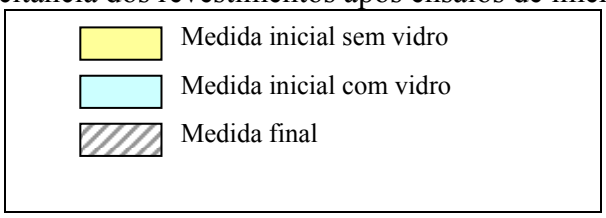


Figura 3: Capacitância dos revestimentos após ensaios de imersão em meios aquosos.



Em água de formação, observa-se que a diminuição de resistência mais acentuada foi para as tintas EPN3, EV1 e EVN1. Com efeito, as resistências iniciais, que estavam entre 10^{11}-10^{12} $\Omega.cm^2$, diminuíram cerca de quatro ordens de grandeza. Ao final do ensaio as resistências estavam entre 10^6-10^7 $\Omega.cm^2$. É importante lembrar que dois desses revestimentos, EPN3 e EV1 não apresentavam empolamento, corrosão ou perda de aderência até o final do ensaio. Portanto, eles devem ter algum outro mecanismo de proteção que não só barreira. Talvez prolongando por mais tempo os ensaios, ou desenvolvendo ensaios acelerados, permitindo o avanço do processo de deterioração desses revestimentos, fosse possível obter relações mais conclusivas entre a variação dos parâmetros eletroquímicos e o desempenho dos revestimentos. Análise das tintas líquidas, com identificação dos pigmentos e ensaios com extratos aquosos também poderiam auxiliar nessa interpretação.

As variações de capacitância em H_2O a 40°C e água de formação a 80°C (Fig. 3) não são da mesma magnitude das resistências. A tendência das capacitâncias é aumentar, o que geralmente é associado à absorção de eletrólito, com conseqüente aumento da constante dielétrica. No entanto, a passagem de eletrólito pelo revestimento em direção ao metal pode lixiviar espécies que promovam sua passivação e/ou introduzir mudanças estruturais na

película. Nesses casos até mesmo diminuição da capacitância pode ser observada. Após imersão em NaOH, onde provavelmente ocorre passivação, as diminuições de capacitância foram observadas em vários revestimentos, vide Figura 3.

Com mibk e nafta, como será visto mais adiante, que provavelmente geram mudanças estruturais nos revestimentos, as diminuições de capacitância também foram freqüentes.

Ensaios em ácido sulfúrico e soda:

Não foi observado nenhum caso de corrosão nesses dois meios (Tabela 2). Isso não significa que o eletrólito não atingiu o substrato metálico.

No caso da soda, ela pode passivar o metal e não se observar produtos de corrosão volumosos. Essa passivação pode estar associada às diminuições de capacitância apontadas na Figura 3, para alguns revestimentos.

No caso do ácido, os produtos de corrosão são íons em solução e também não se observam produtos sólidos volumosos.

Com relação ao desempenho desses revestimentos no ácido sulfúrico é importante relatar um fato observado em amostra do revestimento EPN1. Houve uma falha no isolamento de bordas de uma amostra e o ácido penetrou, consumindo completamente o substrato metálico. No entanto, o revestimento permaneceu íntegro. Se não fosse a diferença de peso entre as amostras, não seria possível detectar o problema; nem empolamento houve na camada de pintura. Esse fato ressalta a importância da utilização de técnicas de inspeção instrumentadas, pois numa simples inspeção visual o problema passaria despercebido.

Durante a imersão em soda houve empolamento nos revestimentos EP5, EPN2 e EVN2 (Tabela 2). Esse empolamento foi bem superficial e não implicou em perda de aderência, conforme mostra a Tabela 3. Provavelmente, os revestimentos carregados com flocos de vidro estão mais suscetíveis ao ataque químico pela soda.

Os revestimentos OX, EP4, EPN3, EP2 e EVN1 apresentaram perda de aderência ao final do ensaio de imersão em soda (Tabela 3). Os revestimentos OX, EPN1 e EP2 apresentaram perda de aderência após imersão em ácido sulfúrico. Na verdade, os problemas de aderência relatados para OX, EP2 e EVN1 não podem ser atribuídos exclusivamente à ação do meio corrosivo, pois mesmo amostras não ensaiadas já apresentavam problemas neste sentido.

Ensaios em etanol, mibk e nafta:

Como pode ser visto na Tabela 2, nenhum revestimento apresentou empolamento ou corrosão no substrato durante imersão em nafta. Somente problemas de aderência foram detectados nos revestimentos EP2, EVN1, EPN2, UR e OX (vide Tabela 3 e Figura 4).

As resistências dos revestimentos não foram muito afetadas pela nafta conforme mostra a Figura 5. Na figura 6 observa-se diminuição de capacitância para vários revestimentos. Isso também foi verificado em mibk. Conforme comentado anteriormente, esses produtos podem ter reagido com as películas de algumas tintas, gerando mudanças

estruturais. Não houve relação direta entre a ocorrência de defeitos e essas variações de capacitância. Em etanol as diminuições de capacitância foram menos frequentes.

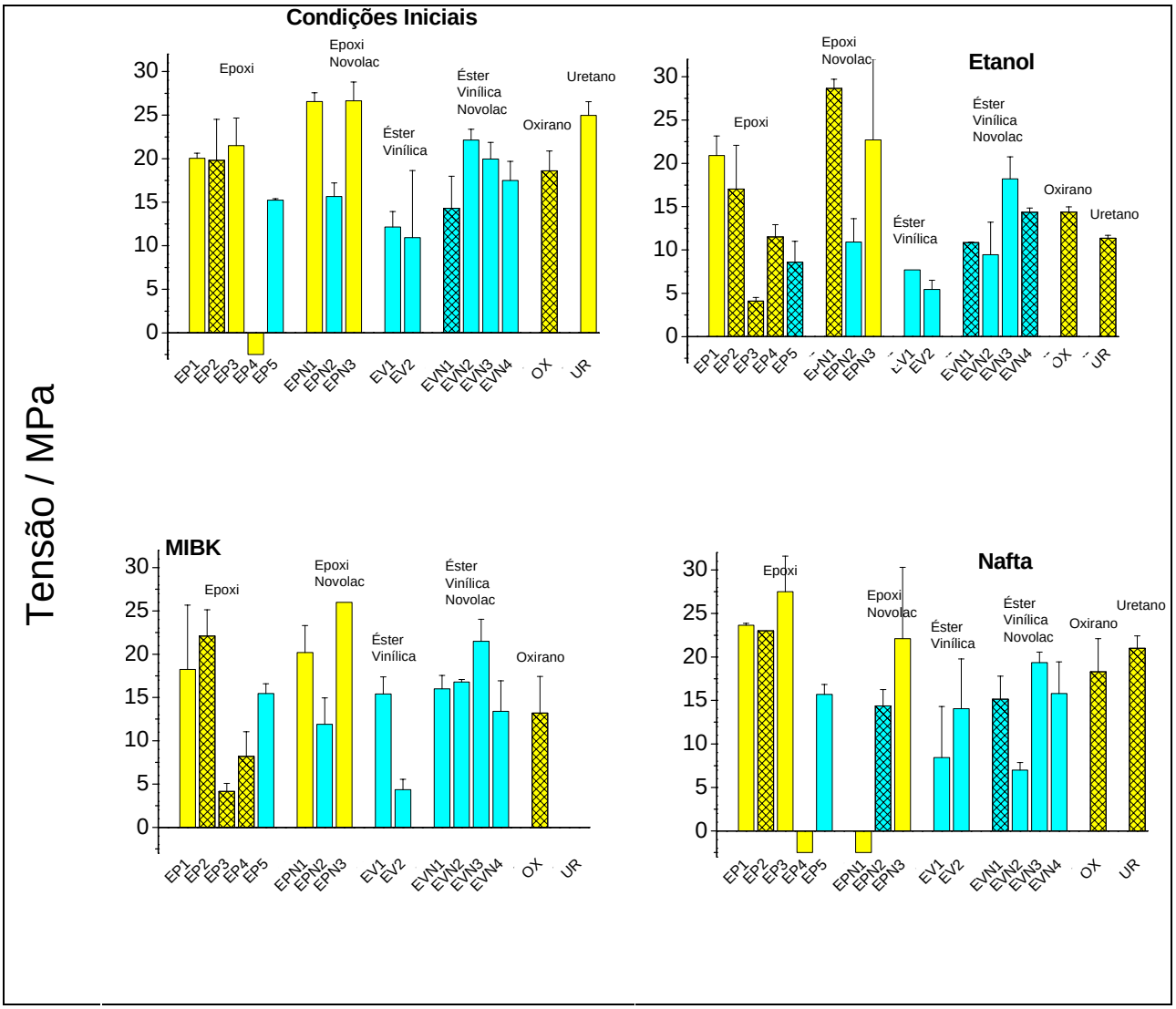
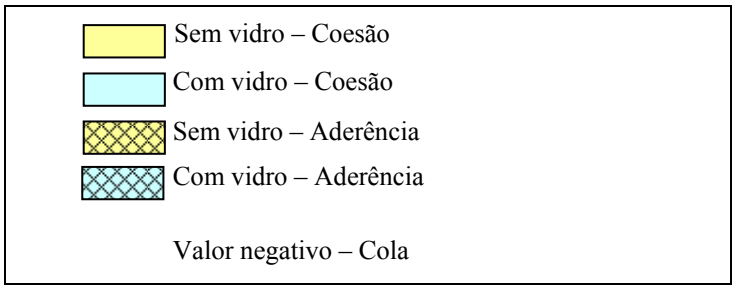


Figura 4: Medidas de aderência após ensaios de imersão em meios orgânicos.



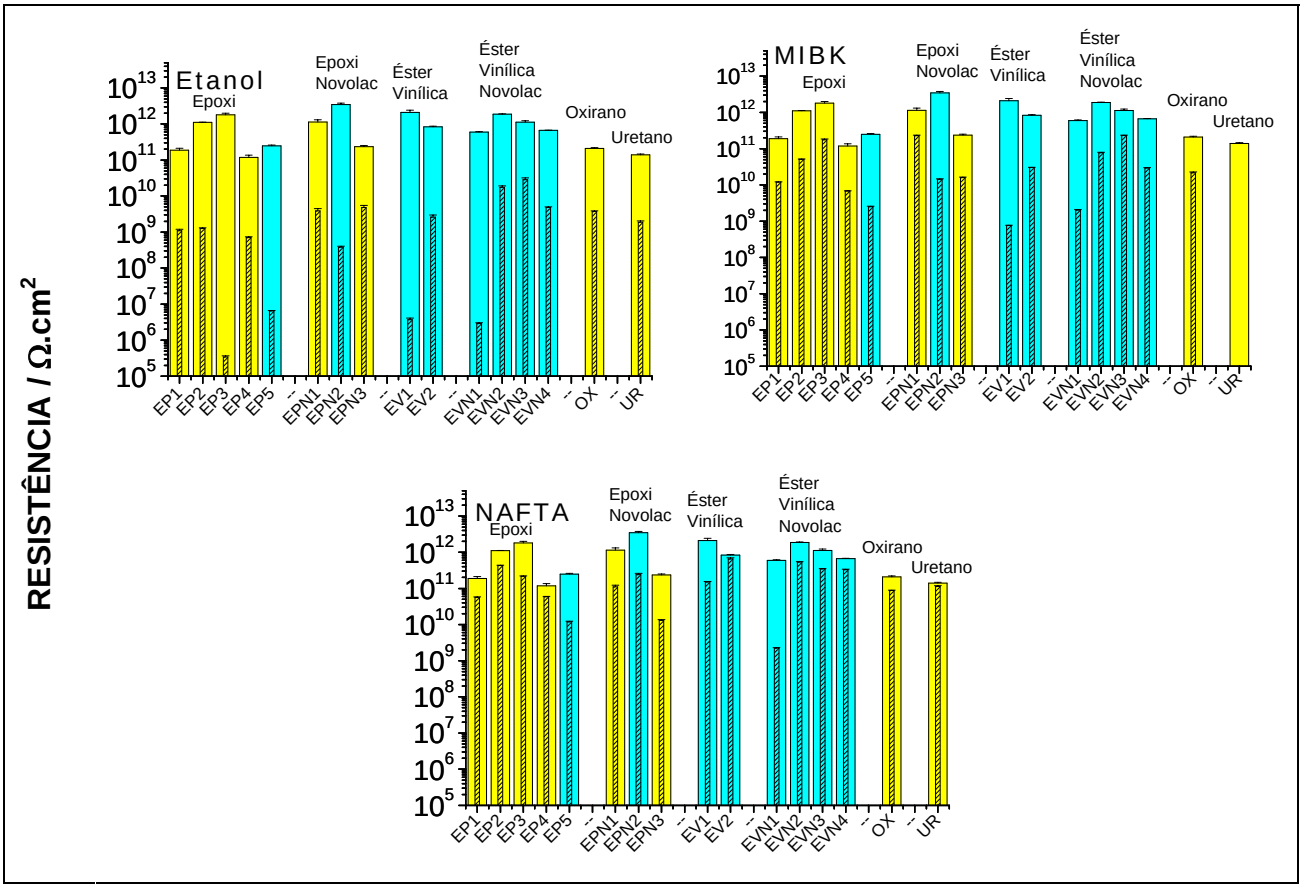
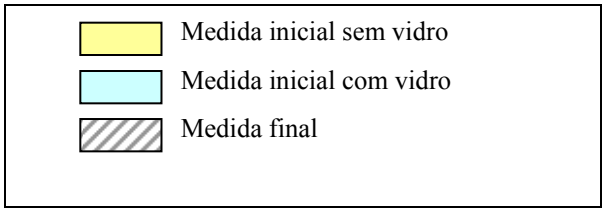


Figura 5: Resistência dos revestimentos após ensaios de imersão em meios orgânicos.



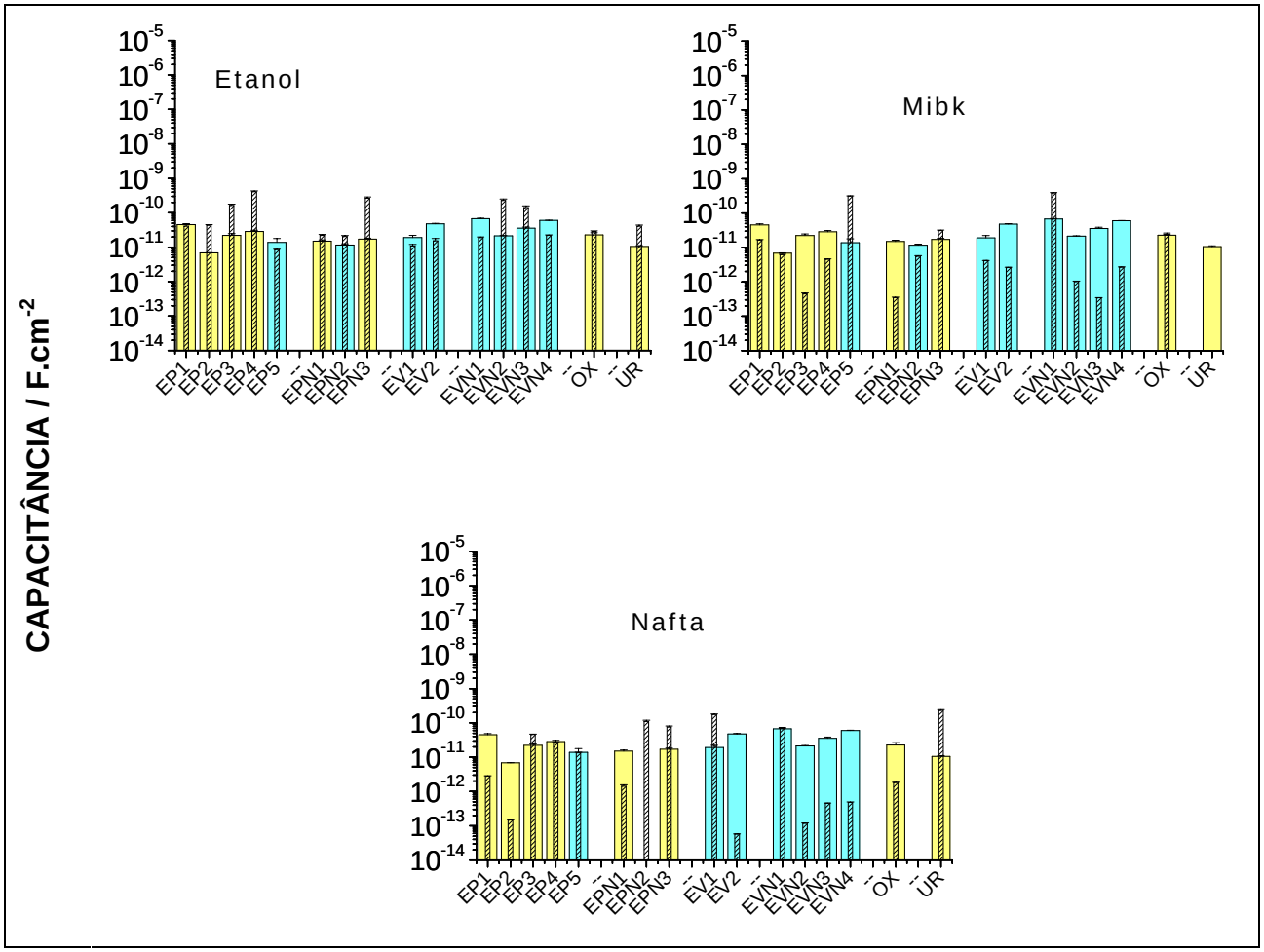
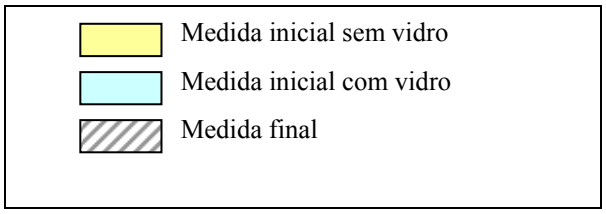


Figura 6: Capacitância dos revestimentos após ensaios de imersão em meios orgânicos.



3.2 – Avaliação de desempenho em função do descolamento catódico:

Na Figura 7 estão os resultados de descolamento catódico. O avanço da delaminação dos revestimentos em função do tempo de ensaio está expresso em diâmetro equivalente (DE). Esse parâmetro foi calculado a partir da área total de delaminação, menos a área do furo introduzido propositalmente nas amostras, considerando a área de um círculo.

Os revestimentos mais suscetíveis à delaminação catódica foram o OX, UR, EPN1, EP2 e EP4. A Tabela 3 indica que OX e EP2 são revestimentos que já apresentam problemas de aderência desde a aplicação. Portanto, o avanço da delaminação deve ser muito facilitado.

É interessante observar que o mesmo não ocorreu para EVN1 que também se caracteriza por baixa aderência desde a aplicação. Na verdade, o comportamento de EVN1 se diferencia dos demais em água de formação. A Figura 1 mostra que em condição inicial, a

tensão associada à aderência era de 15 MPa. Após o ensaio em água de formação, as forças de coesão baixaram para cerca de 5 MPa. Na Figura 2, verifica-se que enquanto as resistências de OX, EP2, EPN1 e UR se mantinham acima de 10^9 Ω.cm^2, a resistência de EVN1 diminuiu para 10^7 Ω.cm^2. Ou seja, suas propriedades de barreira diminuíram significativamente durante imersão na água de formação.

O meio alcalino gerado pela polarização catódica também interfere muito com as propriedades de EVN1. Essa afirmação se baseia no valor de resistência em torno de 10^5 Ω.cm^2 medido para este revestimento em NaOH 20% (Figura 2). É interessante notar ainda na Figura 7 que o descolamento medido para 3 meses de ensaio foi menor que para 1 ou 2 meses. Todos esses dados sugerem reatividade entre EVN1, água de formação e meio alcalino. Essa reatividade inibe o avanço da delaminação catódica.

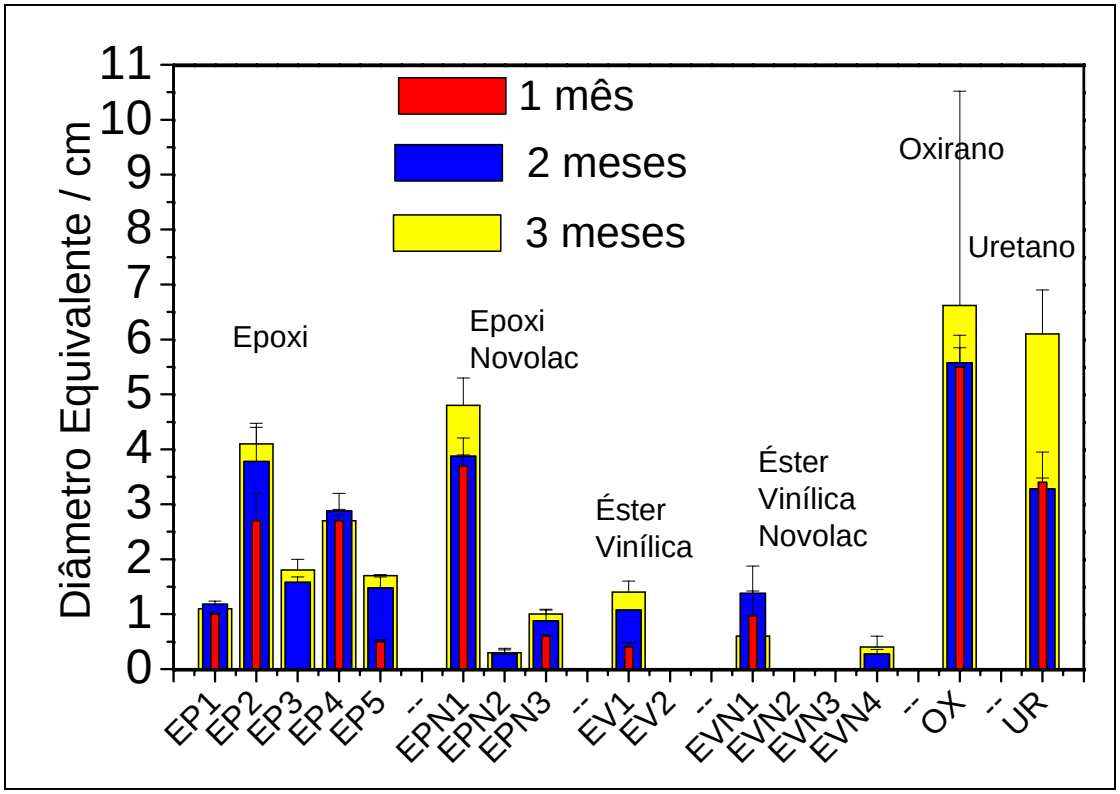


Figura 7: Descolamento catódico em água de formação sintética.

A Norma Petrobrás N-2680 aprova revestimentos com descolamento máximo de 1 cm, após 30 dias de ensaio realizado de acordo com a Norma ASTM G8. Na Figura 7, entre os dezesseis revestimentos ensaiados, onze atenderiam à Norma Petrobras com a ressalva de que o eletrólito utilizado foi água de produção sintética. Esse eletrólito reproduz melhor a condição de serviço para o revestimento. Aumentando o tempo de ensaio para 2-3 meses, constata-se que EP3, EP5, EV1 e EVN1 não mais seriam aprovados. Esses resultados exemplificam a importância de uma permanente avaliação por parte dos grandes usuários de anticorrosivos sobre a adequação do uso de normas internacionais na etapa de seleção de seus produtos. Uma simples adaptação de procedimentos pode proporcionar resultados mais pertinentes e aumentar a chance de êxito em suas escolhas.

3.3 – Avaliação de desempenho em função do tipo de resina:

Essa análise deve ser vista com restrição, pois não temos garantia de que é só a natureza química da resina que está variando. Numa tentativa de minimizar a influência de variações nas formulações, vamos comparar produtos de um mesmo fabricante.

Os revestimentos EP4 e EPN3 (epóxi) têm o mesmo fabricante e o primeiro apresentou empolamento e corrosão no substrato para 4 (quatro) dos 7 (sete) meios ensaiados (vide Tabela 2). Ao passo que EPN3 (epóxi novolac) não apresentou empolamento nem corrosão nos meios ensaiados. Em se tratando de aderência, EPN3 apresentou, novamente, melhor desempenho do que a EP4, exceto para o meio de NaOH. O melhor desempenho de EPN3 em relação a EP4 em meios com temperatura elevada já era esperado, tendo em vista que este último tem sua temperatura de operação limitada a 50ºC, enquanto que EPN3 está limitado a 90ºC, segundo informação de seus boletins técnicos. Em água de formação a temperatura ambiente e com substrato polarizado catodicamente, EP4 apresenta menor aderência e, portanto, maior tendência à delaminação catódica do que EPN3 (vide Figura 7).

EP2 e EPN1 também se diferem por ser o primeiro epóxi e o segundo epóxi novolac. O revestimento com resina novolac apresenta desempenho superior nos ensaios de aderência após ensaios de imersão em meios orgânicos (vide Figura 2).

Esses resultados sugerem que a resina epóxi novolac melhorou o desempenho dos revestimentos em comparação à resina epóxi simples.

Os revestimentos EVN2 (éster vinílico novolac) e EV2 (éster vinílico) que também são de um mesmo fabricante, seguem a mesma tendência citada anteriormente. No ensaio de aderência, EVN2 (novolac) apresentou maiores valores de tensão. Em meio ácido e nos meios orgânicos, o desempenho de EVN2 é superior, de maneira que também para a resina éster vinílica, os resultados sugerem que a fórmula novolac implementa o desempenho dos revestimentos.

3.4 – Avaliação de desempenho em função da presença de flocos de vidro:

Essa análise também deve ser vista com restrição, pois não é só a presença de flocos de vidro que varia entre as formulações. Contudo, entre dezesseis revestimentos ensaiados, oito possuem flocos de vidro. Em termos de desempenho, não existe uma influência conclusiva. O efeito mais marcante da presença de flocos de vidro está na diminuição das forças de coesão dos revestimentos (vide Figuras 1 e 4).

Possivelmente a presença deste material nos revestimentos anticorrosivos tenha efeito mais marcante diante de esforços mecânicos ou ciclos térmicos. Seria interessante testar esse tipo de revestimento considerando essas variáveis de operação nos equipamentos.

As justificativas para a utilização de compósitos como anticorrosivos se referem a melhoria nas propriedades mecânicas e nas propriedades de barreira. As propriedades mecânicas não foram avaliadas neste trabalho. Com relação às propriedades de barreira, não houve nenhuma indicação conclusiva sobre um efeito positivo da adição de flocos de vidro às tintas. No entanto, percebe-se que em grande parte dos produtos o teor de vidro e o tamanho das partículas são muito elevados. Talvez uma diminuição nesses parâmetros resultasse em produtos mais eficientes.

4. Conclusões e Considerações Finais

De acordo com os resultados apresentados pode-se verificar que:

1) Houve a identificação de três revestimentos que apresentam problemas de aderência desde a etapa de aplicação, são eles: EP2, EVN1 e OX.
2) O revestimento UR não pode ser utilizado na presença de MIBK.
3) Para armazenamento de hidróxido de sódio deve-se evitar a utilização de revestimentos com flocos de vidro.
4) Numa análise entre os produtos ensaiados, resguardadas as diferenças nas formulações dos revestimentos, verificou-se uma tendência dos produtos formulados com resinas novolac, tanto epóxi quanto éster vinílica, apresentarem melhor desempenho em comparação às resinas simples.
5) Houve tendência de diminuição nas forças coesivas nos revestimentos que contém flocos de vidro, fato que não teve influência conclusiva sobre o desempenho de proteção anticorrosiva nos ensaios realizados neste trabalho. Contudo, sugere-se uma avaliação criteriosa por parte dos fabricantes sobre a influência do teor e tamanho de partícula dos materiais cerâmicos sobre o desempenho anticorrosivo dos revestimentos.

Todas as conclusões em relação a desempenho dos revestimentos estão relacionadas com o tempo e o tipo de ensaio. Um trabalho para verificar a progressão das falhas relatadas seria interessante, uma vez que todas se apresentaram em estágio inicial.

É importante enfatizar que as propriedades anticorrosivas de um revestimento dependem não só de sua formulação, mas também de sua adequação às condições de uso. Esse trabalho mostra que existem excelentes produtos disponíveis no mercado, com potencial de atender a necessidade industrial de diminuir paradas para manutenção. No entanto, sua adequação requer avaliação laboratorial. Nesse sentido, existe a necessidade de desenvolvimento de ensaios acelerados para essa nova classe de revestimentos.

As novas gerações de revestimentos com alto teor de sólidos, resinas multifuncionais, adição de compósitos, etc. poderiam ser classificadas como de altíssimo desempenho. Isso porque tais revestimentos facilmente seriam aprovados em critérios convencionais de seleção do tipo resistir a 2000 horas de névoa salina. As altas espessuras, propriedades mecânicas e resistência química dessas novas gerações de revestimentos dificultam a detecção de falhas por inspeções visuais. Essas considerações justificam também investimentos em técnicas instrumentadas para inspeção.

5. Referências Bibliográficas

1- Ray, B. C., Effect of thermal shock on interlaminar strength of thermally aged glass fiber-reinforced epoxy composites. **Journal of Applied Polymer Science** 100 (3): 2062-2066, May 5 2006.

2- Cao Y.; Cameron J., Flexural and shear properties of silica particle modified glass fiber reinforced epoxy composite. **Journal of Reinforced Plastics and Composites** 25 (4): 347-359 2006.

3- Karbhari, V. M.; Chin, J. W.; Hunston, D.; Benmokrane, B.; Juska, T.; Morgan, R.; Lesko, J. J.;Sorathia, U.; Reynaud, D., Durability gap analysis for fiber-reinforced polymer composites in civil infrastructure. **Journal of Composites for Construction** 7 (3): 238-247 AUG 2003.

4- Kajorncheappunngam, S.; Gupta, R. K.; Gangarao, H. V. S., Effect of aging environment on degradation of glass-reinforced epoxy. **Journal of Composites for Construction** 6 (1): 61-69 FEB 2002.

5 Gautier, L.; Mortaigne B.; Bellenger V., Interface damage study of hydrothermally aged glass-fiber-reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology** 59 (16): 2329-2337, 1999.

6 Schutte, C. L., Environmental durability of glass-fiber composites. Materials Science and Engineering (13) 265-323 Nov 1994.