

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Seleção de Liners de Fluoropolímeros em Aplicações de Proteção à Corrosão para a Indústria Química e Petroquímica**

**Felipe A. Medeiros<sup>1</sup>, Gilson C. Gama<sup>2</sup>, André Koebsch<sup>3</sup>, Erik B. Nunes<sup>4</sup>**

### **Abstract**

Fluoropolymers are extremely efficient for corrosion protection, due to its outstanding chemical resistance, low permeation for liquids and gases, mechanical resistance and thermal resistance (service temperature up to 260°C). Coatings as paintings or sheets have been used successfully in a broad variety of applications. This article analyzes performance of fluoropolymers in several chemically aggressive environments and shows real applications. The focus of this article is the selection and application of ECTFE liners, including the study of successful cases where liners are or were in use for more than 20 years in industrial applications in several markets. With the development of chemically more aggressive processes, working at higher temperatures and more criticality becomes essential the correct selection of protective materials aiming for equipment long lifetime. The ECTFE presents itself as a key solution for several uses. Main discussed markets are oil & gas, cellulose, acid & alkalis, sugar & ethanol, biodiesel, etc.

**Keywords:** ECTFE, Liners, Sheets and Pipes, Fluorinated Polymers, Corrosion Protection, Organic Coating

### **Resumo**

Os fluoropolímeros são extremamente eficazes na proteção contra corrosão, devido a sua excepcional resistência química, baixa permeabilidade a líquidos e gases, resistência mecânica e alta resistência térmica (temperatura de serviço até 260° C). Os revestimentos na forma de pintura ou liners têm sido utilizados com sucesso em uma grande variedade de aplicações. Este artigo analisa o desempenho dos fluoropolímeros em ambientes químicos diversos e mostra aplicações reais. O foco deste trabalho é a seleção e aplicação de liners de ECTFE, incluindo o estudo de casos de sucesso onde liners estão ou estiveram em uso por mais de 20 anos em aplicações industriais em diversos mercados. Com o desenvolvimento de processos quimicamente mais agressivos, trabalhando em mais elevadas temperaturas e com maior criticidade, torna-se essencial a correta seleção de materiais protetivos visando longa vida útil dos equipamentos. O ECTFE apresenta-se como material chave para inúmeros casos. Os mercados principais abordados incluem óleo & gas, celulose, ácidos & álcalis, açúcar e álcool, biodiesel, etc.

**Palavras-chaves:** ECTFE, Liners, Chapas e Tubos, Polímeros Fluorados, Proteção à Corrosão, Revestimento Orgânico

<sup>1</sup> Mestrando, Engenheiro de Materiais – Solvay Specialty Polymers

<sup>2</sup> Engenheiro Químico

<sup>3</sup> Engenheiro de Equipamentos – Petrobras

<sup>4</sup> Engenheiro de Equipamentos – Petrobras

## 1. História

---

A história dos fluoropolímeros data da passagem do século XIX para o século XX, com o trabalho de F. Swarts, químico Belga que desenvolveu a reação que mais tarde receberia seu nome: moléculas orgânicas eram fluoradas na presença de sais de antimônio (1). Isso abriu caminho para a produção de compostos organofluorados, base para a fabricação de óleos, graxas e polímeros fluorados.

Novo avanço significativo ocorreu em 1938 nos laboratórios da DuPont de Nemours quando acidentalmente o tetrafluoretileno (TFE) – já usado como fluido em sistemas de refrigeração – reagiu consigo, polimerizando-se na forma de um pó fino, branco.

Esse material foi caracterizado e descobriu-se que, entres outras coisas – tinha elevada temperatura de fusão, baixo coeficiente de atrito e muito elevada resistência química, considerado insolúvel e inviável seu processamento como termoplástico convencional – este material era o politetrafluoretileno, PTFE.

Grande interesse surgiu por esse material, dado seu largo potencial de aplicações. Ao longo dos anos seguintes, muito se evoluiu no campo de aplicação do PTFE havendo grande avanço na área de polímeros fluorados em geral, o que inclui o desenvolvimento de diferentes monômeros e arranjos moleculares resultando em diversos materiais e substâncias, polímeros tanto termoplásticos quanto termofixos, borrachosos ou não, com variados teores de flúor e propriedades diferenciadas.

Atualmente o mercado disponibiliza uma série de materiais fluorados (2), passando pelos parcialmente fluorados como polifluoreto de vinilideno PVDF e fluorelastômero FKM, até os perfluorados como o perfluorelastômero FFKM, poliperfluoralcóxivinileter PFA ou mesmo o próprio politetrafluoretileno PTFE.

Considerando a elevada resistência química e térmica dos organofluorados, substâncias na forma líquida ou gelatinosa foram desenvolvidas, com finalidades distintas que incluem óleos e graxas lubrificantes, fluidos para troca térmica, meio inerte para reações químicas e físicas diversas, etc. Aplicações que normalmente ocorrem em ambientes quimicamente agressivos e/ou em alta temperatura.

O polietilenoclorotrifluoretileno ECTFE foi desenvolvido já na segunda metade do século XX e tem como particularidade a presença de um átomo de cloro na unidade de repetição fluorada, esta que aparece alternada a um etileno em sua cadeia principal. Esse arranjo resultará em numa morfologia diferenciada proporcionando excelente balanço entre resistência mecânica, térmica e química, assim como características de barreira para diversos produtos químicos de interesse tecnológico (3).

## 2. Química

---

**2.1 Química dos polímeros:** As propriedades de um polímero são consequência principalmente do tipo, arranjo e ligação entre os átomos das macromoléculas, do comprimento/massa média dessas cadeias e do processamento a que foi submetido.

A família dos fluoropolímeros pertence a uma classe específica de plásticos, destacando-se por elevada resistência química, térmica e ao fogo, pontos de grande interesse para aplicações tecnológicas.

Os efeitos dos possíveis arranjos moleculares e teores de flúor resultarão em complexas e interessantes combinações de propriedades, a serem estudadas pontualmente. Frente aos outros elementos comuns como “grupos laterais” em polímeros, o flúor é um átomo pequeno, o que confere relativa flexibilidade à cadeia principal e está conectado ao carbono com elevada energia de ligação. Essa flexibilidade resulta em mobilidade suficiente em temperaturas de processamento, para permitir a organização das macromoléculas ao longo do período de resfriamento (i.e. cristalização) (4).

**2.2 A ligação Carbono-Flúor:** Para entender o efeito da ligação C-F no polímero, pode-se compará-la à ligação C-H, presente na grande maioria dos polímeros comerciais da atualidade (4).

O flúor é o elemento mais eletronegativo de todos os conhecidos – 4,0 Pauling, a eletronegatividade do carbono é 2,5 Pauling e a do hidrogênio 2,1 Pauling. Sendo assim, o compartilhamento de elétrons é deslocado contrariamente ao da ligação C-H ficando o par de elétrons compartilhado mais próximo do flúor do que do carbono. A temperatura de fusão cristalina do polietileno de alta densidade (PEAD) é 135 °C, baixa se comparada à do PTFE (342 °C). A causa exata de tal diferença não é absolutamente conhecida, sendo provavelmente consequência da estrutura molecular, conformação e estrutura cristalina.

Sendo o flúor maior que o hidrogênio, ele proporciona menor mobilidade molecular e maior efeito estérico entre cadeias. Ao invés de cristalizar em conformação zig-zag planar como faz o PEAD, as cadeias do PTFE cristalizam em forma helicoidal, minimizando a repulsão estérica.

A energia de ligação aumenta significativamente, de 99,5 kcal/mol entre C-H, para 116 kcal/mol para C-F, conseqüentemente a estabilidade térmica e química é maior para o PTFE, pois é mais difícil remover o flúor da estrutura do que o hidrogênio, tanto por calor quanto por ataque químico.

A maior dimensão do flúor cria também impedimento estérico, protegendo a cadeia carbônica do ataque de solventes. Esse mecanismo resume porque o PTFE é considerado insolúvel, absorvendo apenas uma pequena quantia de organoalogenados leves como perfluoretileno ou tetracloroeto de carbono.

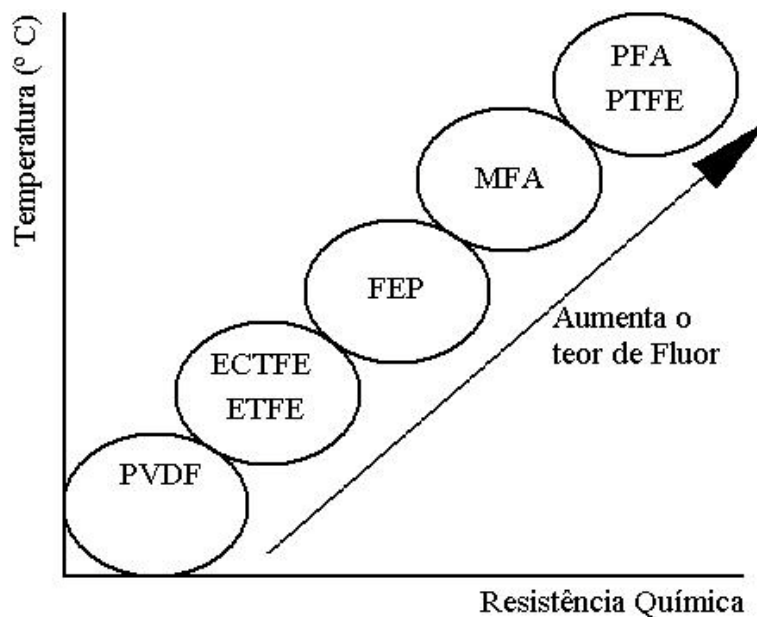


Figura1. Influência do teor de flúor na resistência química do polímero.

**2.3 Fabricação:** O ECTFE é um copolímero alternado de etileno e clorotrifluoretileno (CTFE), a unidade de repetição é vista na Figura 2. A polimerização com razão entre monômeros de 1:1 produz uma cadeia com significativo teor de blocos de etileno e CTFE, o que leva a baixa estabilidade térmica da cadeia.

Configurações específicas de processo, incluindo temperatura e pressão de polimerização, evitam tal fenômeno. Conseguem-se assim cadeias com menos de 10 % de blocos, nos materiais comerciais, suficiente para o excelente desempenho do ECTFE em aplicações tecnológicas, com elevados requisitos técnicos.

A polimerização normalmente em meio aquoso, por radicais livres, produz pequenas partículas esféricas da ordem de 10  $\mu\text{m}$ , essas podem se aglomerar, formando uma mistura de grânulos e pó, que é seca antes do polímero ser extrudado e granulado, ou moído para utilização como pó de recobrimento (*powder coating*) (5)

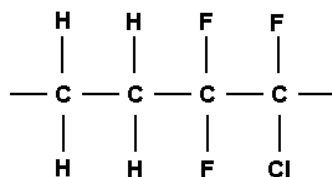


Figura 2. Unidade co-polimérica do ECTFE

**2.4 Morfologia:** O ECTFE comercialmente disponível apresenta significativa sindiotaticidade. Essa regularidade, junto à alternância entre etileno e ECTFE, associada à elevada flexibilidade das cadeias, proporciona elevado potencial de cristalização, sendo a fração cristalina próxima a 50% (5). A morfologia cristalina preferencial é semelhante a do ETFE, ficando o clorofluoretileno de uma cadeia alinhado ao etileno da vizinha, sendo essa estrutura creditada pelo relativamente elevado ponto de fusão do ECTFE, entre 222 °C e 245 °C (3) dependendo da composição e estequiometria entre monômeros. A janela de temperatura entre a temperatura de fusão cristalina e transição vítrea, 85 °C é ampla e permite mobilidade das

cadeias durante intervalo significativo, para que haja tempo de acomodação e organização das estruturas durante o resfriamento, i.e. cristalinidade.

### 3. Propriedades dos Fluorpolímeros

A análise geral dos fluorpolímeros auxilia na compreensão da relação propriedades/desempenho para o ECTFE. A Tabela 3 mostra propriedades gerais do material.

Property	Unit	ECTFE
Melting Point	°C	220-245
Specific Gravity	g/cm <sup>3</sup>	1.68
Abrasion Resistance, Armstrong	cm <sup>3</sup>	0.3
Hardness, Shore D (ASTM D 785)		75
Hardness, Rockwell R		93
Water absorption	%	< 0.1
Oxygen index	%	> 52
Flammability [UL 94]		V-O
Volume resistivity	Ohm-cm	> 10 <sup>15</sup>
Dielectric strength at 1/8 inch thickness	V/mil (V/mm)	370 (1.5x10 <sup>4</sup> )
Dielectric constant		
at 1kHz		2.5
at 1 MHz		2.5
at 60 Hz		2.6
Impact strength, notch IZOD at 25°C	J/m	No break

Tabela 3. Propriedades gerais do ECTFE (7).

**3.1 Mecânicas:** Aumentando o teor de flúor no polímero, reduz-se a dureza e módulo elástico do material. O PVDF e o ECTFE são rígidos e tem dureza superficial mais elevada que os fluorpolímeros com maior teor de flúor, sendo o ECTFE o mais dúctil e tenaz dos fluorpolímeros mais comuns. No caso particular do ECTFE ou PCTFE, a presença do cloro reduz o grau de liberdade e a mobilidade molecular, elevando a rigidez e efeito barreira contra líquidos e gases. Materiais como o FEP, PFA e PTFE têm comportamento borrachoso, com menor módulo elástico e elevada deformação na ruptura – podendo ser resultado também de cristalização moderada e reduzidas forças secundárias.

A fração cristalina do polímero é ponto chave para obtenção das propriedades mecânicas desejadas e como comentado no item 2.4, frações em torno de 50 % são suficientes para o desempenho esperado do ECTFE.

**3.2 Térmicas:** A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) é 85 °C (transição beta). Outros dois pontos de transição são verificados em -65 °C (gama) e 140 °C (alfa) (6) – essas duas transições estão relacionadas à movimentação na fração cristalina, não influenciando significativamente nas propriedades do material interessantes para as aplicações propostas. O elevado módulo de elasticidade e rigidez correspondente que torna os materiais semicristalinos interessantes para aplicações acima de T<sub>g</sub> é consequência da fase cristalina. O ECTFE tem ponto de fusão 222°C a 245 °C. Essas propriedades, de forma geral, resultam na capacidade de trabalho contínuo em temperaturas de até 150 °C (3).

Em outro extremo, o material pode trabalhar em baixa temperatura (criogenia), pois sua temperatura de fragilização está abaixo de -70 °C (4).

**3.3 Químicas:** A presença crescente de flúor reduz a afinidade com óleos e solventes em geral, sendo a resistência química dos materiais fluorados muito elevada e praticamente

universal para o PTFE e PFA, em toda a faixa de temperatura de trabalho (4). Materiais como PVDF podem ser dissolvidos quando aquecidos a temperaturas elevadas e na presença de solventes orgânicos fluorados de baixo peso molecular. O ECTFE é praticamente insolúvel em temperaturas de até 150 °C e não incha significativamente na presença de óleos e solventes orgânicos. O intervalo de aplicação do ECTFE cobre toda a faixa de pH, entre 1 e 14 (3).

Em temperaturas máximas próximas a 70 °C e dependendo do meio em questão, podem ser usados polímeros *commodities* (PEAD, PP, PVC, etc.) ou de engenharia (PA, PET, etc.). Acima dessa faixa, ou ambientes quimicamente agressivos normalmente é viável o uso de um material fluorado. O campo de aplicação do ECTFE pode ser visto esquematicamente na Figura 4, considerando a área escura.

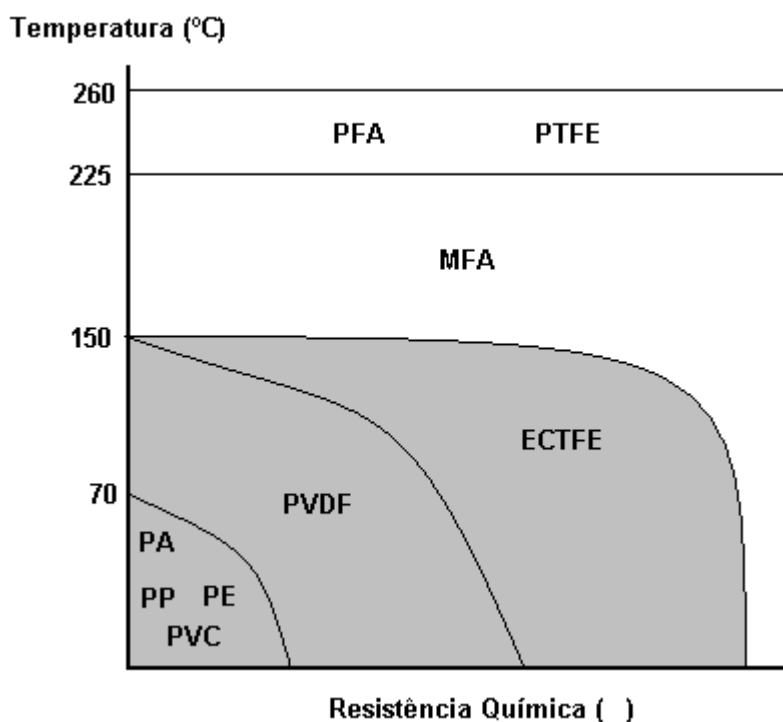


Figura 4. Campos de aplicação de materiais de revestimento, considerando temperatura e ambiente de aplicação/resistência química necessária. O eixo horizontal é formado por diferentes classes de substâncias químicas e não deve ser interpretado como uma curva contínua.

**3.4 Permeabilidade:** Aumentando-se o teor de flúor na cadeia do polímero, percebe-se significativa queda na propriedade barreira, isto é aumenta-se a permeabilidade de pequenas moléculas através da parede da peça. Os átomos de flúor e sua baixa coesão entre cadeias na fase amorfa, muito acima da temperatura de transição vítrea na temperatura ambiente, propiciam condições para a permeação de moléculas pequenas, como solventes orgânicos de cadeia curta e principalmente gases. A fração cristalina influencia positivamente no efeito barreira, já que constitui numa estrutura mais organizada, com menor volume livre e maior interação intermolecular. A diferença entre temperatura de análise e temperatura de transição vítrea é proporcional ao nível de energia vibracional e distância intermolecular, aumentando a

permeabilidade com o aumento da temperatura, em função do aumento do coeficiente de difusão das moléculas no meio (8).

O ECTFE tem os mais baixos valores de permeabilidade dentre os polímeros fluorados comerciais. Por conter um cloro em sua unidade de repetição, um átomo grande, quando comparado ao flúor, tem menor grau de liberdade que o ETFE, por exemplo, sendo maior a energia necessária para manter a difusão do gás. Essa teoria pode ser conferida também quando se compara o menor valor de permeabilidade a gases do PVC frente ao do PVF. As Figuras 5 e 6 mostram comparativos entre alguns materiais fluorados (8).

As elevadas propriedades de barreira do ECTFE dentre os polímeros fluorados resultam em elevado potencial de aplicação no segmento de óleo e gás, cujas presenças de  $H_2S$  e  $CO_2$  dissolvidos conferem alta agressividade ao meio

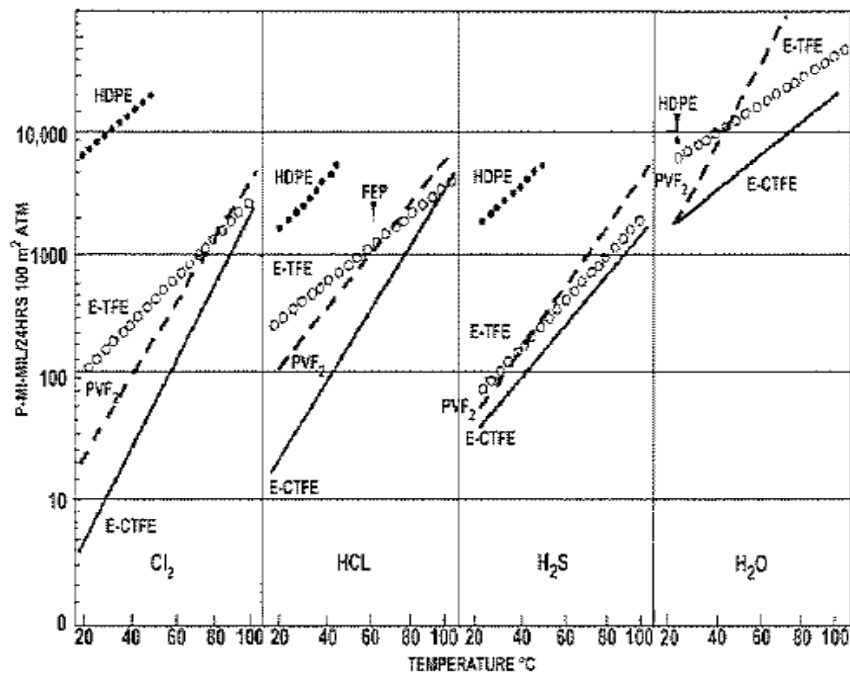


Figura 5. Comparativo de permeabilidade de materiais de revestimento em função da temperatura (9)



Polymer	T <sub>g</sub> , °C	Permeant	T, °C	P (x1013)2
PVF	41 <sup>1</sup>	He	23	0.347
		O2	23	0.0139
		N2	23	0.0012
		CO2	23	0.069
		H2O	23	10.1
PVC	69~98 <sup>1</sup>	He	25	1.5
		O2	25	0.034
		N2	25	0.0089
		CO2	25	0.12
		H2O	25	206
PVDF	-46 to -40 <sup>1</sup>	He	35	1.29
		N2	35	0.0167
		O2	35	0.0620
		CO2	35	0.388
PVDC	-18 <sup>1</sup>	He	34	0.233
		N2	30	0.000706
		O2	30	0.00383
		CO2	30	0.0218
PTFE	-113~-127 <sup>1</sup> , -73 <sup>3</sup>	He	25	9.0
		H2	25	7.25
		N2	25	1.0
		O2	25	3.2
		CO2	25	7.5
		H2O	38	6
PCTFE	52~100	He	20	5.1
		H2	20	0.705
		N2	25	0.00375
		O2	40	0.030
		CO2	40	0.158
		H2O	25	0.218
PETFE	177 (HDT @66 psi)	He	23	4.23
		N2	23	0.137
		O2	23	0.40
		CO2	23	1.49
		H2O	23 (25)	2.8 (12.8)
PECTFE	194 (HDT @66psi)	He	23	4.0
		N2	23	0.0457
		O2	23	0.114
		CO2	23	0.457
		H2O	23	2.8

Figura 6. Unidade monomérica, temperatura de transição vítrea e permeabilidade em alguns meios (cm<sup>3</sup>.cm/cm<sup>3</sup>.s.Pa) nas CNTP (08).

#### 4. Corrosão e Bio-corrosão

Os mecanismos para a corrosão e bio-corrosão de metais não serão discutidos profundamente, já que envolvem inúmeros mecanismos e estão relacionados ao ambiente de aplicação (meio).

**4.1 Requisitos:** No mercado de óleo e gás, destaca-se a preocupação com ácidos que contêm o elemento enxofre - principalmente o sulfídrico -bactérias redutoras de sulfato, gás carbônico e vapor de água. A indústria de processamento químico envolve uma infinidade de compostos, destacando-se os ácidos inorgânicos fortes halogenados ou ácidos que contêm o elemento enxofre, principalmente em elevadas concentrações, na presença de umidade e em alta temperatura. A proteção contra a corrosão resume-se em evitar o contato do meio líquido e/ou



gasoso com a estrutura da peça a ser protegida, normalmente metálica. A proteção pode ser interna ou externa.

O polímero atua como barreira mecânica ao contato do meio com o metal estrutural da peça em questão (base ou substrato):

- essa barreira não pode ser dissolvida ou consumida por reação com o meio ou com o substrato;
- na temperatura de aplicação, a interface fluorpolímero/substrato deve ter suficiente adesão e o módulo elástico do revestimento deve ser suficiente, para garantir a integridade mecânica do sistema;
- a permeabilidade deve ser baixa, para evitar a passagem do meio através do revestimento (inchamento) e acúmulo deste na interface;
- a resistência a abrasão deve ser considerada, quando o sistema envolve o transporte de sólidos.

**4.2 Bio-corrosão:** A adesão de material estranho depende da afinidade química com o substrato e nível de rugosidade da base. A rugosidade é proporcional à área superficial disponível para a ancoragem mecânica e adesão por capilaridade do material.

Há diversos mecanismos pelos quais o biofilme provoca a corrosão (10) do substrato metálico, fenômeno conhecido como corrosão microbiologicamente influenciada, ou MIC (*Microbiologically Influenced Corrosion*). Normalmente, o processo se inicia pela deposição de íons e moléculas orgânicas pesadas na superfície do metal, assim que o mesmo entra em contato com um meio aquoso. Esse filme de 20 µm a 80 µm altera as características eletrostáticas do metal o que poderá favorecer a colonização da região por bactérias.

Inúmeros processos envolvendo a alteração eletroquímica da superfície metálica e interface metal/solução poderão se formar, gerando desde pontos concentrados de corrosão até diferenças na taxa de corrosão geral da superfície.

Reações anódicas ou catódicas podem ocorrer, incluindo a formação de agentes oxidantes como o sulfeto de hidrogênio, o rompimento de camadas de proteção, etc.

A camada de ECTFE atua tanto quimicamente, devido à baixa afinidade com o material orgânico, como fisicamente, formando uma superfície lisa e de difícil ancoramento, inibindo a formação de biofilmes (8).

## **5. Processamento e Aplicação do ECTFE em forma de pó**

O ECTFE é comercialmente encontrado na forma de pó para recobrimento de peças metálicas em geral ou na forma grãos, para processamento convencional – via injeção ou extrusão (3).

Produtos fabricados via extrusão incluem fios e cabos elétricos para ambientes agressivos e aplicações de alta temperatura, tubos e liners de tubos multicamada para o transporte de fluidos agressivos sob pressão e temperatura elevada. Conduítes e perfis elétricos e hidráulicos podem ser fabricados da mesma forma.

A injeção produz peças de geometria complexa como conexões de tubos, plugues e conectores elétricos, buchas e componentes de válvulas, controles e medidores para os sistemas acima descritos.

**5.1 Método de aplicação:** O ECTFE é comercialmente encontrado na forma de pó para recobrimento de tubulares e peças metálicas de variados tamanhos e geometrias, de diversas ligas metálicas. Cantos vivos e ângulos agudos devem ser eliminados, para maior homogeneidade da camada polimérica. Exige-se a correta preparação da superfície a ser

recoberta, com controle de rugosidade e limpeza, já que resíduo de óleos, graxas, oxidação, fluidos de usinagem, umidade, etc. também devem ser eliminados do substrato metálico.

Má preparação superficial pode resultar em falhas na aderência do revestimento e/ou falhas pontuais. Peças retiradas de uso, com sinais de desgaste e/ou corrosão podem ter regiões preenchidas por solda e/ou deposição da liga metálica adequada.

A peça segue então para jateamento, com elemento abrasivo de tamanho e geometria determinados. Essa etapa resultará no nível de rugosidade necessário para melhorar a adesão revestimento/substrato.

Análises de controle de rugosidade e limpeza da superfície são realizadas antes do aquecimento da peça. Ajustes podem ser feitos repetindo-se os passos anteriores, respeitando-se sempre o dimensional para a montagem a que será submetida à peça.

O aquecimento se faz em torno de 250 °C, durante tempo suficiente para homogeneização da temperatura de todas as superfícies.

A peça é retirada da estufa e recebe uma camada base de ECTFE por pintura eletrostática (EPC – *Eletrostatic Powder Coating*). Essa primeira camada contém composição específica e proporciona melhor adesão polímero-metal. Deve-se atentar ao tempo de aplicação, já que normalmente a temperatura reduzirá significativamente durante a aplicação. A peça recoberta com pó fino retorna a estufa, para fusão e homogeneização da camada-base.

O procedimento de aplicação é repetido, formando uma segunda camada (*top coating*). O recobrimento pode ser realizado diversas vezes, até a obtenção da espessura desejada, que em geral atinge de 0,3 mm a 1,0 mm.



Figura 7. Jateamento da peça após desmontagem e limpeza

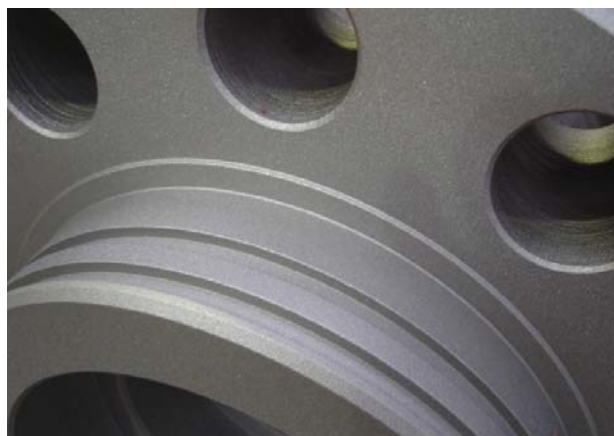


Figura 8. Superfície de um dos flanges após jateamento.



Figuras 9 e 10. Medição do nível de rugosidade



Figuras 11 e 12. Aplicação do ECTFE em pó via EPC.

## 6. Algumas aplicações

As aplicações do ECTFE na forma de pó cobrem uma vasta gama de equipamentos para diversos segmentos de mercado como a indústria de óleo & gás, naval e *offshore*, química e de biocombustíveis, em equipamentos como válvulas, tubos, vasos de pressão e reservatórios, grelhas, canaletas de efluentes e bacias de coleta, dispositivos e sensores, etc. tais peças podem trabalhar com inúmeras substâncias químicas “agressivas”, sob temperaturas de até 150 °C. Resistência mecânica e tenacidade elevadas garantem robustez em aplicações com algum nível de impacto e deslizamento entre superfícies revestidas.

## 7. Estudo de Caso – Pintura Eletrostática

Uma válvula esfera tipo Trunion recebeu recobrimento de ECTFE. Esta válvula estava instalada num sistema de transporte de petróleo com grande volume de água de formação e presença de bactérias redutoras de sulfatos (BRS). O diâmetro nominal é 26 polegadas e a classe de pressão 150# conexões são flangeadas. Material de recobrimento usado foi o

ECTFE Halar® 6614 para a camada base e Halar® 6014 para o *top coat*, ambos fabricados pela Solvay Solexis, Inc.

A válvula foi instalada e trabalha nas condições descritas, sem ocorrência de falhas.

<b>Parâmetros de Trabalho – Valores de Referência</b>	
Diâmetro Nominal da Tubulação (polegadas)	26
Temperatura de Serviço (° C)	Até 135
Pressão de Serviço - Classe 150# (kgf/cm <sup>2</sup> )	Até 150

Tabela 13. Condição de trabalho da válvula.



Figura 14. Recebimento da válvula montada. Notar pontos de oxidação na parte interna, ao lado do assento da esfera.



Figura 15. Equipamento desmontado para adequação pré-jateamento.





Figuras 16 e 17. Esfera e flange após recobrimento de ECTFE



Figura 18. Válvula montada após aplicação do revestimento de ECTFE



Figura 19. Montagem da válvula no sistema.

## **8. Aplicação do ECTFE em forma de chapas**

A superfície extremamente lisa e de química “incompatível” com solventes e adesivos dificulta a fixação de chapas nos substratos diversos. Para tanto, a chapa normalmente é

preparada, através da aplicação de uma manta ou tecido numa das superfícies, durante sua fabricação. O material ancora-se fisicamente durante o resfriamento, nesse tecido.

O tecido tem adesão significativa a sistemas disponíveis no mercado e é usado como ponte entre o adesivo e o ECTFE. A composição dessa interface depende do sistema usado na instalação das chapas e da aplicação do revestimento, opções como fibras de poliéster ou vidro são disponíveis.

Os adesivos usados dependem do substrato e tecido usado no revestimento das chapas, incluindo resinas líquidas a base de poliéster, epóxi, etc.

Naturalmente as chapas terão dimensões menores do que a superfície do equipamento a ser recoberto, havendo recortes em curvas, cantos vivos e formas irregulares, que exigem junção posterior.

A junção é feita normalmente por processo de termofusão. As bordas de chapas adjacentes são aquecidas uma pistola manual que gera um fluxo de ar quente em temperatura controlada, fundindo os cristalitos do ECTFE. Ao mesmo tempo, um dispositivo acoplado à pistola insere um cordão fundido de ECTFE à medida que o operador percorre a junta. O material ao esfriar cristaliza uniformemente, eliminando espaços entre as chapas e criando uma emenda resistente mecanicamente.

Controles posteriores garantem a qualidade das juntas soldadas, evitando vazamentos e contaminação da interface polímero/substrato, o que poderá resultar na falha do sistema.

## **9. Algumas aplicações das chapas**

---

As chapas de ECTFE podem ser aplicadas numa infinidade de tubos, tanques, vasos de pressão e equipamentos de grandes dimensões. Tubulares especialmente podem receber tubos de ECTFE em seus interiores, sendo a tensão circunferencial de trabalho distribuída no tubo metálico, com interior protegido pela barreira polimérica, que se acopla perfeitamente no interior do tubo.

Os tanques incluem containeres, reservatórios industriais, de caminhões e navios, alguns deles com várias dezenas de metros.

Geometrias complexas e cantos vivos geram desafios à medida que as chapas (ou tubos) precisam ser recortadas e soldadas posteriormente, aumentando o custo de instalação.

Em muitos casos se faz interessante a comparação do revestimento com chapas à aplicação eletrostática do ECTFE em pó. Este segundo método tem como limitação a espessura, em torno de 1mm, enquanto as chapas podem atingir maiores espessuras – não há um limite claro, sendo que pequenos tarugos e placas podem complementar chapas em instalações de formatos complexos.

## **10. Estudo de Caso - Chapas**

---

**10.1 Tubos:** Tubulação de termofixo reforçado com fibra de vidro com liner tubular interno em Halar<sup>®</sup> ECTFE, matéria prima fabricada pela empresa Solvay Solexis, Inc. A resistência do tubo externo suporta mecanicamente a pressão interna do fluido, quimicamente protegido pelo liner. A tubulação transporta clorato de sódio, em serviço desde 1999.



Figura 20: Tubulação de termofixo reforçado com fibra de vidro, com liner interno de ECTFE (tubulação branca).

**10.2 Vaso de reação:** Tanque cilíndrico com 2m de diâmetro e 3,5m de altura foi recoberto com chapas de 2mm de Halar ® ECTFE, matéria prima fabricada pela empresa Solvay Solexis, Inc.

O tanque foi desenhado para passagem constante de fluxo alcalino de hidróxido de sódio e cloro para a produção de hipoclorito de sódio – com presença de cloro ativo – sob temperatura média de 50° C.

Instalação realizada em 1983. Após 23 anos em serviço o liner apresentava-se em boas condições. Devido a abusos mecânicos o liner foi danificado gerando pequeno vazamento na região do flange, o que causou deslocamento parcial. O vaso foi substituído em fevereiro de 2007 por um novo tanque em FRP, também com liner de ECTFE.



Figura 21: Tanque metálico revestido com liner de ECTFE

**10.3 Navio de transporte de químicos:** A empresa Seatrans (Noruega) recebeu liner de Halar ® ECTFE, matéria prima fabricada pela empresa Solvay Solexis, Inc, nos tanques de transporte de substâncias químicas.



Ao todo, 636 substâncias foram aprovadas para transporte, incluindo ácidos fortes como sulfúrico e clorídrico, soda caustica, cloreto de alumínio, etc.

O primeiro navio foi equipado com um tanque de 2250m<sup>3</sup> em 1991. Ao todo, 10 tanques revestidos com chapas de ECTFE foram construídos, combinando uma capacidade de mais de 6000m<sup>3</sup>.

Tanques fabricados em 1993 foram revisados em 2005, sem mudanças significativas no liner de ECTFE (após 12 anos de serviço).



Figura 22: Aplicação das chapas de ECTFE em tanque de navio para transporte de químicos.

## 11. Conclusão

---

A combinação de propriedades de interesse tecnológico dos fluoropolímeros os faz aptos a inúmeras aplicações em ambientes agressivos e na proteção contra a corrosão de superfícies diversas.

O ECTFE aplicado via aspersão eletrostática é uma alternativa tecnicamente vantajosa e economicamente viável para a proteção anti-corrosiva em substratos metálicos. Suas características físico-químicas também proporcionam uma excelente opção para proteção de processos relacionados à bio-corrosão. O material encontra-se aprovado pelo CENPES / Petrobras e inserido pela engenharia da Petrobras na ET-200.03 (apêndice 18).

Novas possibilidades e aplicação surgem a cada dia, nos mais diversos segmentos industriais e ambientes onshore e offshore.

As chapas e tubos de ECTFE são alternativa interessante para revestimento eficiente em diversos equipamentos e dispositivos, principalmente de grandes dimensões. Exemplos reais mostram a longa vida útil do revestimento, mostrando a elevada confiabilidade dessa solução.

## 10. Bibliografia

---

01. ADAMS, R., Organic Reactions Vol. 2, 3. ed., New York, John Wiley & Sons, 1946.
02. [www.solvayplastics.com](http://www.solvayplastics.com) acessado em janeiro de 2011.
03. HALAR® ECTFE Design Guide, Bollate, Solvay Solexis S.p.A, 2007.

04. DROBNY, J. G., Technology of Fluoropolymers, 2. ed., Boca Raton, CRC Press, 2009.
05. EBNEAJJAD, S., Fluoroplastics – Melt Processible Fluoropolymers, Vol. 2, Norwich, Plastics Design Library, 2003.
06. BARBER, L. A. - Patente Norte Americana US Pat 4569978, de Pennwalt Corp., 11 de fevereiro de 1986.
07. MAGGI, G., MARRERO, L., Managing Corrosion With ECTFE Coatings, Bollate, Solvay Solexis S.pA., 2009.
08. LIN, S.C., ECTFE Powder Coating Advantages for Corrosion Protection, Thorofare, 2005.
09. VECELLIO, M., Oportunities and Developments in Fluoropolymeric Coatings, Progress in Organic Coatings, v.. 40, p.. 225-242, 2000
10. VIDELA, H., HERRERA, L. K., Microbiologically Influenced Corrosion: Looking Into The Future, International Microbiology, v.V8, p.. 169-180, 2005