

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).

Revestimento com Polímero Cerâmico de alto desempenho na proteção interna de tanques e vasos para hidrocarbonetos

Fabio L. Barcia^a, Bluma G. Soares^b, Luis Miranda^c, Thomas G. Fink^d

Abstract

The Petrobras standard N-2912 provides three types of Novolac epoxy-based coatings for interior painting of tanks. The standard requires that the coating also containing ceramic or glass charge in the composition in order to increase the chemical resistance. There are several options ceramic fillers in order to increase the chemical resistance available on the market for use in coatings N 2912. In this work the team has been developing Polinova Novolac epoxy coatings containing different types and concentrations of ceramic fillers in accordance with the specifications of the standard N-2912. Preliminary results show a better performance of the coatings containing ceramic oxides compared with the coatings containing the traditional ceramic fillers. Preliminary tests were carried out by immersion at room temperature, the coated steel plates in petrol type solvents, ethanes, xylene, sun. 30% sulfuric acid and saline water.

Keywords: corrosion, coating, epoxy, tank, high performance

Resumo

A norma Petrobras N-2912 determina três tipos de revestimentos de base epóxi Novolac para pintura interna de tanques. A norma determina também que os revestimentos contenham carga cerâmica ou de vidro na sua composição como forma de aumentar a resistência química. Existem diversas opções de cargas cerâmicas com a finalidade de aumentar a resistência química disponíveis no mercado brasileiro para uso em tintas do tipo N-2912. Neste trabalho a equipe da Polinova vem desenvolvendo revestimentos epóxi Novolac contendo diferentes tipos e concentrações de cargas cerâmicas de acordo com as especificações da norma N-2912. Os resultados preliminares mostram um desempenho melhor dos revestimentos contendo cerâmicas na forma de óxidos em comparação com os revestimentos contendo as cargas cerâmicas tradicionais. Os testes preliminares foram realizados na imersão, a temperatura ambiente, de placas de aço revestidas em solventes do tipo gasolina, etanos, xileno, sol. ácido sulfúrico 30 % e água salina.

Palavras-chave: corrosão, revestimento, epóxi, tanque, alto desempenho.

^a PHD, Químico Industrial - POLINOVA S.A.

^b PHD, Químico Industrial - Instituto de Macromoléculas IMA/UFRJ

^c PHD, Eng. Metalúrgico - ECOPROTEC Ltda

^d Diretor Técnico – Power Poxi Ltda

Introdução

Os tanques de petróleo são grandes equipamentos industriais que armazenam o petróleo para posterior processamento. Tais tanques são fabricados com chapas e perfis de aço carbono soldados, podendo conter teto flutuante ou fixo, sendo que a área total de costado pode passar facilmente dos 5.000 metros quadrados. Os grandes tanques de armazenamento de petróleo estão instalados nas refinarias, nos terminais de distribuição e nos navios petroleiros (1).

O petróleo cru chega até os tanques de armazenamento geralmente por meio de linhas de dutos a uma temperatura média de 60 °C. O nível de acidez do petróleo varia conforme a sua leveza, nos quais os mais leves tendem a ser menos ácidos e os mais pesados mais ácidos. Além disso, o petróleo é composto em sua grande maioria por uma mistura de compostos orgânicos tais como hidrocarbonetos, compostos naftênicos, gases de sulfeto e carbono, possui pequenas porções de ácidos inorgânicos como o ácido clorídrico (HCl) e micro-organismo que secretam compostos ácidos. Esta mistura de substâncias orgânica, inorgânica e micro-organismos presentes no petróleo cru quando estocados a uma temperatura de 60-70 °C cria um ambiente extremamente corrosivo, que ataca as estruturas de reforço e as chapas de aço que constituem os tanques de armazenamento de petróleo (2).

A melhor relação de custo x benefício para proteger a estrutura metálica que compõe os tanques é a proteção pelo emprego de esquemas de pintura de alto desempenho (3-4). Os revestimentos mais indicados para esta aplicação são os a base de resina epóxi Novolac, contendo cargas cerâmicas e curadas com endurecedores poliaminas, conforme especificado pela norma Petrobras N-2912 (5). A outra norma que completa esta é a norma Petrobras N-2913, que especifica os procedimentos de tratamento de superfície, formas de aplicação, etc. para proteção interna e externa contra corrosão dos tanques e também de vasos, cilindros e esferas (6).

A parceria entre a Polinova S.A., a ECOPROTEC, o Laboratório de Misturas Poliméricas, a Power Poxi e o Laboratório de Misturas Poliméricas e Compósitos do IMA/UFRJ, vem desenvolvendo um revestimento de alto desempenho, baseado nas recomendações técnicas da N-2912, com tecnologia 100% nacional e emprego de materiais alternativos de alto desempenho. O uso destes materiais alternativos, mais especificamente cerâmicas especiais, tem apresentados resultados de resistência química superiores aos apresentados com as cerâmicas tradicionais.

Metodologia

O desenvolvimento de um revestimento ou uma tinta de alto desempenho para os mercados onshore e offshore envolve um sério planejamento de experimentos e adequação de resultados aos requisitos das normas de qualificação (IMO, ASTM, ISO, Petrobras, etc.). Os fornecedores, nomes específicos das matérias-primas e as quantidades não poderão ser citadas neste trabalho por serem segredo industrial da parceria tecnológica. Foram também realizados testes de desempenho em campo dos revestimentos desenvolvidos neste trabalho por meio da pintura de equipamentos e subsequente utilização do equipamento em ambientes extremamente corrosivos. A metodologia de aplicação dos revestimentos em desenvolvimento segue os procedimentos da norma brasileira NBR e tem a seguinte sequência: limpeza química, tratamento de superfície com jato abrasivo de granalha e aplicação de duas demãos

do revestimento. Os materiais utilizados no desenvolvidos das formulações são resinas epóxi Novolac e cargas cerâmicas (**Revestimento A**) e resina epóxi Novolac e cargas cerâmicas especiais (**Revestimento B**). Ambos os revestimentos foram curados com endurecedor a base de poliamina. Os revestimentos foram fabricados na Polinova S.A. utilizando dispersores do tipo cowles e testados no laboratório da empresa e no Centro de Pesquisa da Petrobras - CENPES. Para os testes em laboratório foram fabricadas placas de aço carbono 1020 de 15x15cm e realizado o procedimento de preparação descrito acima. Os ensaios realizados em laboratório foram o ensaio de imersão em autoclave (ASTM D868), ensaio de descolamento catódico ASTM G8 e ensaio de imersão em solventes e soluções ISSO 2812-1.

Resultados e discussão

Neste trabalho são apresentados os resultados preliminares dos Revestimentos A e B, no qual a diferença entre eles é a utilização de cerâmicas tradicionais e cerâmicas alternativas, respectivamente. A Figura 1 mostra uma placa de aço carbono revestida com os dois revestimentos deste trabalho. É possível notar nesta figura que não há diferença significativa no perfil da película seca de revestimento e que ambos os revestimentos possuem um aspecto de película bem lisa e de alta espessura. Isso se deve a um bom balanço entre os teores de cargas, pigmentos e resinas.



Figura 1 – Revestimento B (branco) e Revestimento A (cinza)

As principais propriedades físicas dos produtos tais como tempo de *pot life*, descaimento, aderência, etc. não se modificaram significativamente com a utilização da cerâmica alternativa como se pode observar na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 – Resultados preliminares dos testes físicos dos Revestimentos A e B

Propriedade	Revestimento A	Revestimento B
Sólido por massa	98 %	98 %
Densidade	1,6 g/cm ³	1,6 g/cm ³
Tempo de livre pegajosidade	3 h	3 h
Pot life a 25 °C	45 min.	42 min.
Descaimento NBR 12103	400 microns	400 microns
Aderência ASTM D 4541	15 MPa / 7dias	17 MPa / 7dias

Não foi possível ainda avaliar a resistência química dos dois revestimentos em uma mesma sequência de ensaios. Os resultados obtidos até o momento são de testes práticos em campo dos dois revestimentos, porém em situações diferentes. As Figuras 2 e 3 mostram uma voluta de bomba utilizada para bombear solução de cloreto de amônia 15 %, contendo 30 % em peso de sólidos, antes (sem revestimento) e após (com revestimento) a aplicação do Revestimento B. Os revestimentos tradicionais disponíveis no mercado testados neste equipamento anteriormente possuem uma durabilidade média de 2 meses, caracterizada pela perda do revestimento devido ao desgaste abrasivo e a degradação química da película de tinta oriunda da alta agressividade química do fluido. Com 3 a 4 meses de uso a película de revestimento tradicional é totalmente removida e o aço da bomba é exposto ao meio corrosivo. O Revestimento B aplicado nesta bomba conseguiu ter um desempenho bastante satisfatório com menos de 5% de perda de película com 5 meses de uso da bomba. Até este momento, 9 meses após a aplicação, a bomba continua em operação com cerca de 90 % da película ainda intacta.

As Figuras 4 e 5 mostram uma aplicação prática do Revestimento A em campo. Estas figuras são de um corpo de prova de um conjunto de três corpos formados de chapas de aço carbono revestidas com duas demãos do Revestimento A. O objetivo do teste foi avaliar a resistência química deste revestimento em três situações diferentes de ataque corrosivo de uma solução aquosa com pH 2 e temperatura que varia de 60 a 90 °C que é utilizada para resfriar escória de cobre. A primeira chapa ficou 1 metro acima do fluido, a segunda ficou na região de transição seco-molhado e a terceira chapa ficou totalmente submersa (Figuras 4 e 5). Também como ocorre com os revestimentos tradicionais utilizados na proteção interna de bombas que bombeiam compostos químicos agressivos, nesta situação a durabilidade dos revestimentos é de cerca de 2 a 4 meses. Após 4 meses de exposição das chapas ao meio agressivo as mesmas foram recolhidas e se constatou a presença de uma grossa camada de material aderido proveniente de impurezas, subprodutos da corrosão da estrutura metálica do tanque de resfriamento e de compostos químicos produzidos junto com a escória de cobre. Inicialmente achou-se que o revestimento foi totalmente degradado e que a camada aderida na chapa de cor marrom era proveniente da corrosão do corpo de prova. Porém, após uma análise mais detalhada verificou-se que o revestimento encontrava-se abaixo desta camada e que se mantinha intacto após os testes, mostrando que este revestimento é totalmente resistente as condições agressivas do meio.



Figura 2 – Voluta sem revestimento



Figura 3 – Voluta revestida com o Revestimento B



Figura 4 – Chapa com uma crosta de material corroído aderido



Figura 5 – Retirada do material aderido e verificação da integridade do revestimento

Os testes em laboratório conduzidos até o momento do Revestimento A são bastante positivos e indicam a possibilidade de certificação deste produto para uso como revestimento interno de tanques, vasos, cilindros e esferas de armazenamento de petróleo em acordo com a norma N-2912. A Figura 6 é referente aos corpos de prova do Revestimento A submetidos ao teste de descolamento catódico. Pode-se observar na figura que não há qualquer falha no revestimento após o teste, indicando uma excelente resistência e aderência de película.



Figura 6 – Corpos de prova após o teste de descolamento catódico do Revestimento A

Não foram realizados testes dos Revestimentos A e B diretamente com petróleo, porém, foram feitos testes de corpos de prova (chapas revestidas) imersos em diferentes solventes,

soluções ácidas, solução básica e água salina. A Tabela 2 apresenta os resultados os testes de imersão destes materiais:

Tabela 2 – Resultados dos testes de imersão dos Revestimentos A e B

Solventes/Soluções	Revestimento A	Revestimento B
Gasolina	Excelente	Excelente
Etanol combustível	Excelente	Bom
Xileno	Excelente	Excelente
Água salina	Excelente	Excelente
Solução ácido sulfúrico 98%	Excelente	Bom
Solução ácido sulfúrico 40%	Excelente	Bom
Solução NaOH 30%	Excelente	Excelente

Conclusões

Os resultados obtidos até o momento mostram ser possível desenvolver revestimentos com tecnologia 100% nacional e utilizar materiais alternativos aos tradicionalmente utilizados. Os testes iniciais realizados em campo e em laboratório demonstraram que ambos os Revestimentos A e B possuem alta resistência química, resistência à abrasão sem necessariamente modificar drasticamente as características físicas finais.

O pior resultado de resistência química do Revestimento B, que utiliza cerâmica alternativa, pode ser devido ao fato deste material não ser um material nobre e com isso precisa ser beneficiado para que sejam eliminadas impurezas, que podem ter causado uma pequena fragilidade deste material quando em contato com agentes corrosivos agressivos.

Referências bibliográficas

- (1) Luiz C. Cardoso. Petróleo – Do poço ao posto. Qualitymark, v. 2. 2009.
- (2) Marcelo A. Gauto. Petróleo S.A. – Exploração, Produção, Refino e Derivados. Ciência Moderna, 2011.
- (3) Jorge M. R. Fazenda. Tintas Ciência e Tecnologia. Abrafati, v. 4, 2010.
- (4) Laerce P. Nunes. Fundamentos de Resistência à Corrosão. Abraco, v. 1, 2008.
- (5) Norma Técnica Petrobras N-2912. Tintas epóxi “Novolac”. Petrobras, rev. 08, 2010.
- (6) Norma Técnica Petrobras N-2913. Revestimentos Anticorrosivos para Tanque, Esfera, Cilindro de Armazenamento e Vaso de Pressão. Petrobras, rev. 04, 2011.