

UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ULYSSES RAMOS

ADEQUAÇÃO DE REVESTIMENTO INTERNO DE TANQUES PARA
ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS AROMÁTICOS

SANTOS/SP

2019

ULYSSES RAMOS

**ADEQUAÇÃO DE REVESTIMENTO INTERNO DE TANQUES PARA
ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS AROMÁTICOS**

Dissertação apresentada a Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção de título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Emmanuelle Sá Freitas Feitosa e coorientação do Prof. Dr. Aldo Ramos Santos

SANTOS/SP

2019

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

668.374 RAMOS, Ulysses.

R147a

Adequação de Revestimento Interno de Tanques para
Armazenamento de Produtos Aromáticos
Ulysses Ramos/SP - 2019
94p.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Emmanuelle Sá Freitas Feitosa
Coorientador: Prof. Dr. Aldo Ramos Santos

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Santa Cecília,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos,
SP, 2019.

1. Resina epóxi. 2. Revestimento. 3. Derivados de petróleo.
4. Produtos aromáticos. 5. Álcool furfurílico.
I. Sá Freitas Feitosa, E. II. Ramos Santos, A.

Elaborada pelo SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas – Unisanta

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais (in memoriam), ao meu irmão pelo incentivo permanente, à minha esposa pelo apoio de diversas formas durante a atual e importante etapa da minha vida e aos meus filhos, fontes de inspiração para os estudos durante toda a minha jornada.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pela fé, energia e saúde a mim concedidas, levando ao convívio com pessoas preocupadas em realizar trabalhos importantes, que muito me apoiaram na conclusão desta dissertação.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Emmanuelle Sá Freitas Feitosa, pela dedicação, pela amizade durante toda a orientação e pela contribuição técnica, através de sua importante experiência profissional e preocupação em ajudar.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Aldo Ramos Santos que me incentivou na escolha e desenvolvimento do tema desta dissertação, com quem pude compartilhar gentileza e conhecimentos, assim como aproveitar a sua longa experiência profissional e pessoal.

Ao corpo docente e às colegas de apoio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UNISANTA, pela atenção e conhecimento compartilhado durante todo o curso.

Aos colegas de curso, por sua dedicação, determinação e pelo apoio técnico no desenvolvimento das atividades do programa, onde o respeito sempre norteou o nosso convívio.

Aos colegas da Petrobras, Claudio Neves Borges (meu primeiro incentivador para o programa de mestrado), Carlos Rene Klotz Rabello, Rainerio Escalfoni Júnior, Joaquim Pereira Quintela, Victor Solymossy, Glaucia Correa de Almeida Lopes, Cleber Gonçalves Ferreira, Carmen Ligia Sinigoi, Luiz Felipe Panitz Cruz e Karla Barros Santiago; da Petrobras Distribuidora, Geraldo Marchesan Bellaguarda, Vicentino Weber do Canto e Hudison Noya Rodrigues; da WEG Tintas (Guaramirim/SC), Thiago Elias Bastos e Andrei Marcelo Neves Kusz; e da empresa ELFE, Wagner Jordão Gonzalez, que me apoiaram de maneira decisiva no desenvolvimento das várias etapas descritas nesta dissertação.

RESUMO

A diversidade de revestimentos epóxi utilizada no interior de tanques de armazenamento, atende a um grupo variado de produtos derivados de petróleo, com diferentes características. Entre as principais propriedades das resinas epóxi, pode-se destacar a baixa viscosidade, fácil cura, alta força adesiva, boas propriedades mecânicas, alto isolamento elétrico, boa resistência química e versatilidade, entre muitas outras. Ao selecionar combinações entre resina epóxi e agente de cura, a aplicação ou uso final definem as características da resina que deve ser utilizada. Portanto, vários tipos de revestimentos são usados de acordo com as necessidades de serviço estipuladas na especificação do revestimento. Tendo em vista a importância de cumprimento de propriedades das resinas epóxi aplicadas em revestimento interno de tanques para armazenar benzeno, se estendendo aos produtos tolueno e xilenos, o presente trabalho investigou a causa da interação entre revestimento e produtos aromáticos, detectada através do ensaio de cor do ácido de lavagem. Para a investigação foram preparados corpos de prova com diferentes formulações de revestimento, além da sua Formulação Original, como forma de simular o contato, por imersão, com produtos aromáticos, onde por teste se determina a cor para certificação. Os resultados demonstraram a ocorrência de cor nos aromáticos, após imersão de corpos de prova com formulação do revestimento contendo em sua composição o álcool furfurílico. Desse modo, a formulação da resina epóxi necessitou mudança na composição química do agente de cura, mediante atendimento a Norma Petrobras para revestimento. Logo, a formulação proposta para evitar a ocorrência de cor do ácido de lavagem em produtos aromáticos, é isenta de álcool furfurílico em sua composição.

Palavras Chave: Resina epóxi. Revestimento. Derivados de petróleo. Produtos aromáticos. Álcool furfurílico.

ABSTRACT

A variety of epoxy coatings with different characteristics is used inside petroleum product tanks. Amongst the main properties of epoxy resins, one can highlight low viscosity, easy cure, high adhesive strength, good mechanical properties, high electrical insulation, good chemical resistance, and versatility. Selected combinations of epoxy resins and curing agents and their application – or end use – define the epoxy characteristics that should be used. Therefore, various types of coatings are used according to the service requirements defined in the coating specifications. Taking into consideration the specifications and performance importance of epoxy resins applied in tanks storing benzene, toluene and xylenes products, the present study investigated the cause of interaction between coating and aromatic hydrocarbons (or aromatics), detected by acid wash color test. For the investigation, test specimens with different coating formulations were prepared, in addition to their Original Formulation, so as to simulate the contact by means of immersion in aromatics, whereby the color test is done to certify these products. After immersion of painted specimens using a coating formulation containing furfuryl alcohol, the results showed occurrence of acid wash color in the aromatics. Hence, the epoxy resin formulation required a change in the chemical composition of the curing agent, which had to meet the Petrobras specification for coatings. Consequently, in order to adjust the epoxy coating and prevent the event of acid wash color in aromatics, the proposed formulation should be free of furfuryl alcohol in its composition.

Keywords: Epoxy resin. Coating. Petroleum products. Aromatic hydrocarbons. Furfuryl alcohol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Tipos de teto de tanques em função do produto a ser armazenado.....	34
Figura 1.2 – Deformação no limite de proporcionalidade para o epóxi, comparado com outros materiais.....	36
Figura 2.1 - Fluxo percorrido pelo produto benzeno, da produção até o terminal de terceiros.....	40
Figura 2.2 - Problema a ser estudado pela Técnica “Árvore dos Por quês”	42
Figura 2.3 – Fluxo de análise a partir da refinaria.....	43
Figura 2.4 – Fluxo de análise a partir da distribuidora.....	44
Figura 2.5 – Fluxo de análise a partir do transporte rodoviário.....	45
Figura 2.6 – Fluxo de análise a partir do terminal de terceiros.....	45
Figura 2.7 – Sistema de destilação fracionada: (a) balão de destilação de fundo chato; (b) coluna de destilação; (c) banho termostático; (d) manta de aquecimento; (e) termopares tipo J.....	47
Figura 2.8 – Cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas: (a) e (b) espectrômetro de massas; (c) cromatógrafo; (c1) amostrador; (c2) injeção de amostra; (c3) painel de controle.....	47
Figura 2.9 – Espectrômetro de Absorção Atômica com chama.....	48
Figura 2.10 – Fluxograma contendo as etapas de simulação para identificação da possível causa de contaminação dos produtos aromáticos.....	49
Figura 2.11 – CP em aço-carbono AISI 1010 (dimensões: 2,0 cm X 2,0 cm X 0,1 cm)	50
Figura 2.12 – Ensaio para determinação da cor do ácido de lavagem (ASTM D848).....	51
Figura 2.13 – Padrões de cor utilizados na determinação da cor do ácido de lavagem (ASTM D848).....	52
Figura 3.1 – Testes de cor em amostras testemunho dos Tanques D e E.....	57
Figura 3.2 - Cor do ácido de lavagem fora de especificação (>1+) – benzeno no Tanque I.....	59
Figura 3.3 - Composição das amostras: (a) Tanque I (cor fora de especificação) e (b) Tanque II (cor especificada).....	62

Figura 3.4 - Ensaio de destilação simulada por cromatografia, indicando a presença de composto (s) mais pesado (s) que o benzeno no corte 10% (v/v) da amostra do Tanque I.....	63
Figura 3.5 - Ensaio de cromatografia/espectrometria de massas (CG/EM): (a) 10% (v/v) da amostra do Tanque I, indicando a presença do álcool furfurílico (tempo = 17,180 min) e (b) 10% (v/v) da amostra do Tanque II, indicando ausência do álcool furfurílico.....	64
Figura 3.6 - CP pintados com Formulação Original imersos em benzeno; resultados fora de especificação (> 1+)	68
Figura 3.7 – Comportamento da relação Área Total Exposta / Volume, em função da altura do Tanque A.....	68
Figura 3.8 – Comportamento da relação Área Total Exposta / Volume, em função da altura do Tanque B.....	69
Figura 3.9 - CP pintados com Formulação 1, imersos em benzeno; resultados fora de especificação (> 1+)	70
Figura 3.10 - Amostras de benzeno P.A. (branco) e de benzeno após imersão de CP com Formulação 2.....	71
Figura 3.11 – Cor do ácido de lavagem em amostras produzidas com álcool furfurílico.....	74
Figura 3.12 - Teste de cor após imersão de CP em: tolueno (1, 2, 3) e xilenos (4, 5, 6)	75
Figura 3.13 – Amostras do Tanque B para avaliação do teste de cor.....	77

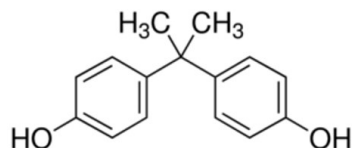
LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Características das Resinas Epóxi Amina, Poliamida, Amidoamina e Fenólicas/Novolac	24
Tabela 1.2 – Características dos Produtos Aromáticos - Petrobras.....	32
Tabela 1.3 – Indicação do tipo de revestimento interno para tanques de solventes aromáticos (N2913).....	33
Tabela 1.4 – Composição do aço-carbono (propriedades químicas) – ASTM A283	35
Tabela 1.5 – Propriedades mecânicas – ASTM A283.....	35
Tabela 2.1 – Símbolos empregados na construção da “Árvore dos Por quês”	42
Tabela 2.2 – Composição dos COMPONENTES B nas tintas simuladas e experimentadas	49
Tabela 3.1– Especificações da Tinta Tipo II para aplicação interna em Tanques (N2912).....	54
Tabela 3.2 – Certificado de qualidade da resina epóxi Novolac Tipo II utilizada no Tanque A	54
Tabela 3.3 - Resultados da cor do ácido de lavagem do benzeno.....	58
Tabela 3.4 - Resultados da cor do ácido de lavagem do benzeno no Tanque I	59
Tabela 3.5 - Resultados dos teores de metais em ácido sulfúrico P.A.	60

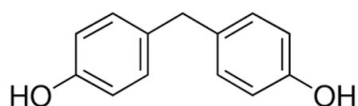
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
ASTM-A-283-GR C	Standard Specification for Low and Intermediate Tensile Strength Carbon Steel Plates – Grade C
ASTM D2887-12	Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography
ASTM D848	Standard Test Method for Acid Wash Color of Industrial Aromatic Hydrocarbons

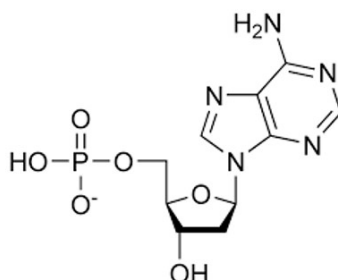
Bis-A Bisfenol A, fórmula:



Bis-F Bisfenol F, fórmula:

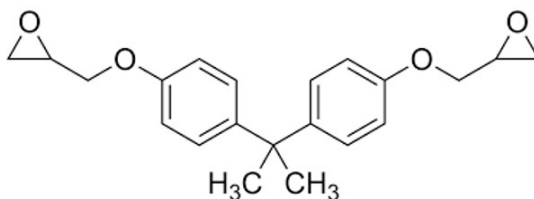


Bisfenol	Difenol
CONTEC	Comissão de Normas Técnicas
cP	Centipoise
CP	Corpo(s) de prova
CG	Cromatografia gasosa
C ₁₅	Cadeia carbônica alifática de 15 carbonos
DAMP	Desoxiadenosina monofosfato, fórmula:



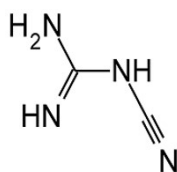
DGEBA

Diglicidil éter de bisfenol A, fórmula:



Dicy

Dicianodiamida, fórmula:



EB

Feixe de elétrons

EM

Espectrometria de massas

H⁺

Íon hidrogênio

IR

Infravermelho

ISO

International Organization for Standardization

N2912 II

Norma Petrobras – Tinta Epóxi Novolac Tipo II

N2913

Norma Petrobras - Revestimentos Anticorrosivos para Tanque, Esfera e Cilindro de Armazenamento

NACE

National Association of Corrosion Engineers

nm

Nanômetro

Novolac

Resinas produzidas pela poli-condensação completa de fenol e aldeídos para usos industriais. Estão disponíveis em forma sólida e líquida e são usadas em ligantes, artigos, tintas, peças moldadas, plásticos laminados e adesivos.

OH⁻

Íon hidroxila

P.A.

Pureza analítica

pH

Potencial hidrogeniônico

psi

Pound force per square inch (libra força por polegada quadrada)

ppm

Parte por milhão

S-H

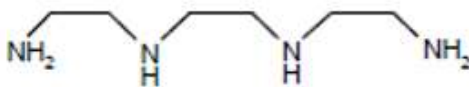
Mercaptanos

SSPC

The Society for Protective Coatings

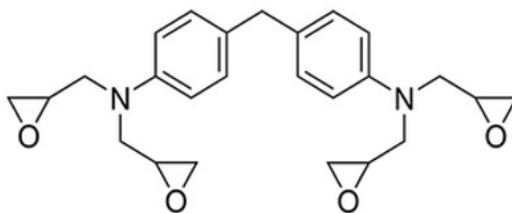
TETA

Tri-etileno tetra-amina, fórmula:



TGMDA

Tetraglicidil metileno dianilina, fórmula:



T_g

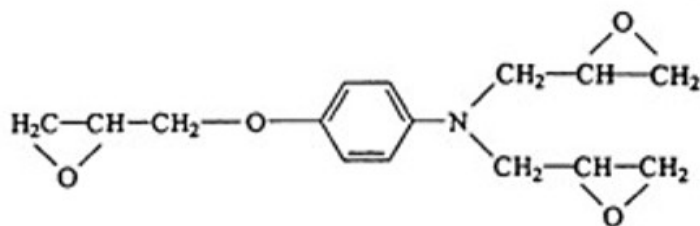
Temperatura de transição vítrea

UV

Ultravioleta

VE

Éster vinílico, fórmula:



SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Objetivo	18
1.2	Objetivos Secundários.....	19
1.3	Justificativa e Relevância do Tema	19
1.4	Organização da Dissertação	19
1.5	Fundamentação Teórica.....	20
1.5.1	Resinas epóxi e aplicações.....	20
1.5.2	Tipos de revestimentos epóxi em função dos produtos em contato.....	22
1.5.3	Tipos de agentes de cura	24
1.5.4	Interações químicas e suas consequências para o revestimento epóxi e para os meios de exposição.....	26
1.5.5	Armazenagem, tipos e características físico-químicas de hidrocarbonetos aromáticos e revestimentos epóxi empregados em tanques	31
1.5.6	Soluções empregadas para sistemas de revestimento, em relação ao meio de exposição	37
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	40
2.1	Investigação da causa da ocorrência de cor do ácido de lavagem na certificação do benzeno em terminal de terceiros	41
2.2	Caracterização das amostras de benzeno e ácido sulfúrico	46
2.2.1	Caracterização de amostras de benzeno por: cromatografia, destilação fracionada, destilação simulada por cromatografia e cromatografia/espectrometria de massas.....	46
2.2.2	Caracterização de amostras de H ₂ SO ₄ por espectrometria de absorção atômica	48
2.3	Simulação das causas de contaminação de produtos aromáticos	48
2.3.1	Obtenção de CP pintados com tinta Original utilizada no Tanque A e realização do teste de cor.....	50
2.3.2	Obtenção de CP pintados com Formulação 1 e realização do teste de cor	52
2.3.3	Obtenção de CP pintados com Formulação 2 e realização do teste de cor	52
2.3.4	Obtenção de CP pintados com tinta Formulação Original, Formulação 1 e 2 e realização do teste de cor em tolueno e xilenos.....	53
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
3.1	Determinação da cor em amostras de benzeno dos Tanques D e E	55

3.2 Determinação da cor em amostras de benzeno do Tanque I.....	58
3.3 Caracterização das amostras de ácido sulfúrico e benzeno	59
3.3.1 Avaliação do ácido sulfúrico utilizado no teste cor do ácido de lavagem	60
3.3.2 Caracterização das amostras de benzeno por: cromatografia, destilação fracionada, destilação simulada por cromatografia e cromatografia/espectrometria de massas	61
3.4 Contaminação do benzeno por álcool furfurílico	65
3.4.1 Imersão em benzeno de CP pintados com Formulação Original	66
3.4.2 Imersão em benzeno de CP pintados com Formulação 1	69
3.4.3 Imersão em benzeno de CP pintados com Formulação 2.....	71
3.4.4 Amostras de benzeno contendo álcool furfurílico.....	73
3.4.5 Imersão em tolueno e xilenos de CP pintados com Formulações: Original, 1 e 2	74
3.5 Implementação da Formulação 2	76
3.6 Informações adicionais.....	78
4 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
4.1 Conclusões.....	80
4.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	82
5 VERSÃO COMPACTA	84
REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

Tintas e revestimentos de todos os tipos são amplamente utilizados para fornecer cor, estética agradável e evitar a deterioração do substrato subjacente quando exposto a vários ambientes (TATOR, 2015). Portanto, além de proteção e beleza, os revestimentos, também, fornecem refletividade da luz, superfícies de camuflagem, refletem e absorvem o calor e fornecem uma variedade de outras funções. Contudo, para fornecer essas funções, a camada protetora deve permanecer intacta e aderente à superfície na qual foi aplicada.

A grande maioria dos revestimentos proporcionam bons resultados até um longo tempo após sua aplicação. Exemplos: acima de doze anos para tintas epóxi aplicadas em pisos e acima de quinze anos para revestimentos epóxi aplicados em tanques de aço-carbono utilizados em armazenamento de derivados de petróleo. A partir deste tempo prolongado, a deterioração natural e a degradação começam a ocorrer (MARTINS, 2012 e FROWEN, 2014). Apesar deste ciclo, um revestimento pode falhar prematuramente, impedindo que suas funções sejam desempenhadas.

Vale ressaltar que a falha prematura do revestimento é extremamente rara: das centenas de milhões de galões de revestimentos fabricados e aplicados a cada ano nos Estados Unidos, estima-se que apenas uma pequena fração, menos de 0,01%, destes revestimentos falha prematuramente. A maioria dos revestimentos é especificada e aplicada a uma superfície preparada com espessura apropriada. Estes revestimentos possuem bom desempenho, mas com o tempo deterioram e perdem sua proteção ou estética, que podem estar associadas com exposição a ambientes agressivos. Alguns aspectos ambientais que influenciam um filme protetor e podem resultar em deterioração, são:

- energia: sol e calor;
- permeação: da umidade, de solventes, de produtos químicos agressivos/reativos e de gases;
- estresse: interno causado pela secagem e cura parcial ou ineficiente, e externo causado por vibração, impacto e abrasão;
- influências biológicas: microbiológica, mofo, lodos e biofilmes.

Infelizmente, essas categorias generalizadas de influências não agem isoladamente, mas de forma combinada, às vezes com resultados imprevisíveis e catastróficos.

A primeira produção de revestimentos com emprego de resinas epóxi se deu simultaneamente na Europa e nos Estados Unidos entre o final da década de 1930 e início da década de 1940. As famílias de resinas epóxi foram usadas pela primeira vez como compostos de fundição (blocos de forma extensível e matrizes de moldagem de metal) e revestimentos na indústria naval (usados como um primer para melhorar a adesão de tintas que são aplicadas como revestimento final em cascos e decks). As mesmas resinas são agora matérias-primas que fornecem a base para a maioria das formulações epóxi (BOYLE, et al., 2001).

Disponíveis em uma ampla variedade de formas físicas, de líquidos de baixa viscosidade a sólidos de alta fusão, as resinas epóxi são acessíveis a uma ampla gama de processos e aplicações como: adesivos, edificações em concreto, estruturas metálicas não industriais e industriais on-shore e off-shore, sistemas de contenção e barreira para sólidos e líquidos, sistemas de tratamento de esgoto, superfície interna de tanques de armazenamento de produtos químicos, dentre eles os solventes; para esta última aplicação citada, o revestimento deve ser especificado de forma a evitar sua interação, química ou física, com produto armazenado em contato.

As resinas epóxi oferecem alta resistência, baixo encolhimento, excelente adesão a vários substratos, isolamento elétrico eficaz, resistência química, incluindo os solventes, baixo custo e baixa toxicidade.

São facilmente curadas, sem emissão de voláteis ou subprodutos, por uma grande variedade de espécies químicas. Também são quimicamente compatíveis com a maioria dos substratos e tendem a molhar as superfícies com facilidade.

Algumas de suas aplicações mais interessantes são encontradas nas indústrias aeroespacial e recreativa, onde resinas e fibras são combinadas para produzir estruturas compostas complexas. Para suportar essas aplicações, as resinas epóxi são formuladas para gerar propriedades físicas e mecânicas específicas.

Enquanto as formulações mais simples podem combinar uma única resina epóxi, formulações mais complexas incluirão múltiplas resinas epóxi e um grupo de agentes de cura que direciona as reações, durante o endurecimento, em tempos específicos. Ao selecionar uma resina termoendurecida, geralmente é considerada a resistência à tração, módulo e tensão, resistência à compressão, sensibilidade ao entalhe, resistência ao impacto, temperatura de deflexão térmica ou temperatura de transição vítrea (T_g), entre outras propriedades. As resinas epóxi são de particular interesse para os engenheiros estruturais, pois fornecem um equilíbrio único de

propriedades químicas e mecânicas combinadas com extrema versatilidade de processamento.

Em todos os casos, as resinas termofixas podem ser adaptadas para satisfazer requisitos específicos, de modo que as informações de formulação e processamento são frequentemente mantidas como segredos comerciais por seus fabricantes. Os três elementos básicos de uma formulação de resina epóxi, que devem ser entendidos ao selecionar um sistema termoendurecido, são: a resina base, os agentes de cura e os modificadores. Ao formular uma resina epóxi para um uso específico, é necessário saber o que cada um desses componentes contribui para o desempenho físico e mecânico da peça durante e após a fabricação.

No caso de uso da resina epóxi no interior de tanques para armazenamento de produtos químicos, é necessário considerar a possibilidade de interação do produto armazenado com o epóxi, tanto do ponto de vista químico, devido à reação entre o revestimento e o produto armazenado, como do ponto de vista físico, devido à solubilização de algum dos componentes do epóxi ou a penetração do produto armazenado na estrutura reticular do revestimento. Neste sentido, considerando a influência de cada um dos componentes do revestimento epóxi e sua interação com produtos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) particularmente, o presente trabalho foi desenvolvido frente a utilização de técnicas específicas para a investigação da causa da referida interação, resultando em dados experimentais que agregam significativamente para a literatura.

1.1 Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo geral adequar o revestimento epóxi utilizado internamente em tanques de aço-carbono, com base na investigação da causa da ocorrência de cor no benzeno produzido em refinaria, a partir de testes e simulações em laboratório e no campo. A ocorrência se deu após teste de certificação de cor do ácido de lavagem (ASTM, 2014), requisito de qualidade de solventes aromáticos. É de suma importância destacar que a literatura é escassa quanto a trabalhos científicos que enfatizem causas de contaminação em produtos aromáticos em decorrência da interação entre estes e tanques de aço-carbono ou por interação com a resina epóxi, de modo que o presente trabalho objetivou contribuir também para o preenchimento dessa lacuna.

1.2 Objetivos Secundários

Para alcançar o objetivo geral do trabalho, anteriormente mencionado , foram estabelecidos os seguintes objetivos secundários:

- 1) Investigar as possíveis causas de contaminações de produtos aromáticos;
- 2) Identificar técnicas que permitam rastrear a origem do problema;
- 3) Realizar testes físicos e químicos com solventes aromáticos em laboratório;
- 4) Simular diferentes composições de tinta epóxi para adequação do revestimento interno de tanque utilizado para armazenar produtos aromáticos;
- 5) Após encontrada a causa da contaminação, realizar teste de campo para verificação da solução empregada na eliminação da causa de contaminação de produtos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) e para adequação do revestimento epóxi empregado nos tanques que armazenam estes produtos.

1.3 Justificativa e Relevância do Tema

Investigações relativas ao desempenho dos revestimentos epóxi aplicados em tanques utilizados para armazenamento de derivados de petróleo, se fazem necessárias, de forma a preservar sua qualidade, avaliada através de testes em laboratório. Em função das quantidades de produtos aromáticos produzidos e transportados por este segmento da indústria, um fator de grande relevância e que precisa ser considerado, refere-se ao acompanhamento e à garantia da qualidade destes produtos ao longo de toda a cadeia logística utilizada no seu transporte, até o seu consumo final. Caso contrário, pode ocorrer impacto nos resultados das transações realizadas entre o fornecedor e seus clientes. Além disso, são raros trabalhos que abordem, especificamente, causas que podem levar a contaminação de produtos aromáticos armazenados em tanques de aço revestidos internamente por resina epóxi.

1.4 Organização da Dissertação

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no capítulo 1 é detalhado o objetivo, os objetivos secundários, justificativa e relevância do tema e a fundamentação teórica que apresenta os principais conceitos e trabalhos relacionados

ao tema desta dissertação, ligados aos tipos de revestimentos epóxi e sua interação com os meios aos quais são expostos. No capítulo 2 são apresentados os materiais e métodos empregados no desenvolvimento deste estudo. No capítulo 3 são demonstrados os resultados obtidos durante o estudo e sua discussão, tomando como referência os trabalhos e conceitos relativos ao tema; os resultados são obtidos através de simulação em laboratórios, a partir da imersão de corpos de prova pintados com diferentes formulações de epóxi em solventes aromáticos e testes de cor, bem como de situação real com testes de cor em solvente armazenado em tanque, comprovando a eficiência da solução estudada para evitar a interação entre revestimento epóxi e produtos aromáticos que venham a ter contato com ele. Finalmente são apresentadas as conclusões e sugestões para novos estudos no capítulo 4, em busca do entendimento de outros mecanismos relacionados ao problema de interação entre epóxi e solventes aromáticos, não abordados neste estudo.

1.5 Fundamentação Teórica

1.5.1 Resinas epóxi e aplicações

A estrutura química das resinas consiste em uma parte epóxi e outra não epóxi; a não epóxi pode ser constituída por hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos ou altamente aromáticos. Na prática os produtos da reação do bisfenol A e da epicloridrina dominam o mercado de resinas. O epóxi é um grupo funcional altamente reativo e pode ser reticulado, formando uma estrutura de rede com os agentes de cura. As propriedades dos produtos epóxi puros e curados dependem:

- do tipo de epóxi;
- do tipo e da quantidade do agente de cura;
- do grau de reticulação;
- da natureza e quantidade de aditivos.

Os fatores que influenciam as propriedades das resinas epóxi são: o seu peso molecular, o tipo de agente de cura, a pigmentação e mistura de solventes. Resinas epóxi de baixo peso molecular resultam em filmes com reticulações tridimensionais de alta densidade, bem como um menor número de grupos hidroxilas. Portanto, as resinas epóxi de baixo peso molecular oferecem melhor qualidade química e

resistência à água, do que as resinas epóxis de peso molecular médio, que, por outro lado, oferecem melhor resistência mecânica e flexibilidade. A propriedade mais valiosa das resinas epóxi é sua capacidade de se transformar do estado líquido em sólidos duros e termofixos. Dependendo do tipo de agente, a cura pode ocorrer à temperatura ambiente ou pode exigir pós-aquecimento. Os agentes de cura contendo amina proporcionam boa resistência química aos revestimentos epóxi, enquanto os epóxis curados com poliamida apresentam maior resistência na superfície e melhores propriedades.

As três classes primárias de epóxis usadas em aplicações compostas são éteres glicidílicos fenólicos, glicidilaminas aromáticas e cicloalifáticos (BOYLE, et al., 2001).

A alta funcionalidade da resina epóxi e sua cura caracterizam essas resinas e as diferenciam das resinas difuncionais bisfenol A / F. Os Novolac de fenol são líquidos de alta viscosidade, enquanto os Novolac de cresol são tipicamente sólidos à temperatura ambiente. Eles são de interesse geral porque proporcionam excelente desempenho a um custo relativamente baixo. Os Novolac bisfenol-A alcançam um excelente desempenho a altas temperaturas. O Novolac de dicitopentadieno confere maior resistência à umidade para uma resina (VANTICO, 2014).

As glicidilaminas são formadas por reação de epicloridrina com uma amina, sendo as aminas aromáticas adequadas para aplicações a alta temperatura. A resina mais importante nesta classe é a tetraglicidilmetileno dianilina (TGMDA). Esta resina é usada extensivamente em compósitos avançados para aplicações aeroespaciais, devido às suas excelentes propriedades a alta temperatura. Em geral, essas resinas são mais caras do que os bisfenóis difuncionais ou os vários Novolac.

A classe de cicloalifáticos é diferenciada de outros epóxidos, contendo um grupo epóxi que está localizado internamente à estrutura do anel, em vez de externamente à estrutura orgânica. O alto desempenho proporcionado pelos compostos cicloalifáticos se dá principalmente devido à diferença na estrutura formada após a reticulação. Embora muitos materiais tenham sido descritos na literatura, a partir de 2000, apenas alguns estão disponíveis no mercado aberto (QURESHI, 1987). Pode ser importante notar que, ao contrário dos epóxis bis-A, os epóxidos cicloalifáticos reagem muito lentamente com algumas aminas à temperatura ambiente.

1.5.2 Tipos de revestimentos epóxi em função dos produtos em contato

Na maior parte dos casos, as descrições dos fatores ambientais são relativamente semelhantes à medida que eles progridem de um ambiente relativamente ameno, não corrosivo, para um relativamente agressivo. Os ambientes amenos, menos agressivos, são geralmente mais quentes, secos e menos poluídos. Umidade, sais e produtos químicos são influenciadores primários no processo de corrosão em aço, na maioria dos metais e em outros materiais. Influências degradantes relativas a fatores ambientais, podem ser categorizadas de acordo com: energia envolvida, permeação, mecânica e fatores biológicos. Em qualquer ambiente, a maioria, se não todas, as influências ambientais estão presentes em intensidades variadas, talvez em conjunto com outras influências não mencionadas. É o efeito sinérgico destas combinações de influências ambientais, que degradam o revestimento, resultando em perda de adequação para o fim a que se destina (TATOR, 2015). O uso generalizado de revestimentos atesta não só a diversidade de suas formulações, mas também as tecnologias utilizadas na produção de resinas e pigmentos.

A proteção contra ataque químico pode ser categorizada como aquela que atua em ambientes ácidos e alcalinos; o ataque não ocorre na neutralidade ($\text{pH} = 7$). No entanto, água, sais e solventes, com pH neutros, podem afetar drasticamente, e degradar, um revestimento. Para efeitos práticos, o meio no qual a dissociação ácida ou alcalina ocorre é o aquoso. Mesmo quantidades muito pequenas de água são suficientes para dissolver e dissociar a maioria dos compostos químicos, formados por seus respectivos ácido ou base. No entanto, muitos produtos químicos são higroscópicos: eles atraem e reagem com a água. São exemplos de compostos higroscópicos a maioria dos produtos químicos constituídos por enxofre (incluindo o ácido sulfúrico, ácido sulfâmico e sulfeto de sódio), carbonato de sódio, cloreto de zinco e muitos solventes, em particular os álcoois e glicóis.

Os epóxis de poliamida possuem composição molecular que ajuda a reduzir a pressão de vapor da resina. Por este motivo, os epóxis de poliamida são ótimos para uso em primers, podendo criar flexibilidade adequada, aderência, propriedades de umedecimento e resistência à corrosão. Dentro da categoria epóxis de poliamina, estão várias subcategorias menores que oferecem diferentes propriedades de resistência química aos revestimentos epóxi. Contudo, todos compartilham

propriedades semelhantes para melhorar a dureza do filme, a resistência à abrasão e a resistência química.

Epóxis fenólicos não são utilizados para muitas aplicações. Deve-se notar que os revestimentos epóxis líquidos tendem a ter menor flexibilidade do que os epóxis ligados por fusão e, conseqüentemente, são suscetíveis a falhas frágeis. Durante o processo de aplicação, as resinas e os agentes de cura são misturados e depois aplicados como um líquido utilizando ferramentas, tais como, pincéis, rolos, flutuadores, colheres de pedreiro ou spray (WELDON, 2001). Estes tipos de epóxi proporcionam excelente resistência a produtos químicos, solventes e temperatura e, portanto, são mais usados para serviço de imersão, proteção contra corrosão interna de tubos, revestimentos de tanques, armazenamento de óleos com alta temperatura e imersão em salmoura e outras aplicações onde é necessária resistência química severa.

Nas resinas epóxi Novolac, um ácido é utilizado como catalisador para criar uma reação entre o fenol e o formaldeído. O produto resultante desta reação é a base para os epóxis Novolac. Eles são usados quando é necessária alta resistência aos produtos químicos e calor. Enquanto eles curam normalmente, e totalmente, em altas temperaturas, formulações específicas podem ser usadas para permitir que os epóxis Novolac curem à temperatura ambiente.

Em geral, os epóxis Novolac são também conhecidos por terem maior resistência a ácidos oxidantes e não oxidantes, e solventes alifáticos e aromáticos, quando comparados a outros tipos de revestimentos epóxi. Essas propriedades relativas à sua qualidade, tornam os epóxis Novolac uma opção adequada para aplicações como revestimentos de tanques que armazenam petróleo bruto ácido a alta temperatura. Na Tabela 1.1 é demonstrada uma comparação entre epóxis (THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY & MARINE COATINGS, 2008).

Tabela 1.1 – Características das Resinas Epóxi Amina, Poliamida, Amidoamina e Fenólicas/Novolac

	Epóxis Amina	Epóxis Poliamida	Epóxis Amidoamina	Epóxis Fenólicos/Novolac
Vantagens	• Excelente resistência a álcalis e água • Muito boa resistência a ácidos • Excelente resistência a solventes • Filme resistente a abrasão • Excelente resistência à corrosão • Excelente umidificação do substrato • Barreira química / umidade	• Muito boa resistência a álcalis e água • Boa resistência aos ácidos • Maior vida útil em relação às aminas • Fácil de aplicar • Cura mais rapidamente do que aminas • Boas características de intemperismo • Boa flexibilidade do filme • Excelente aderência	• Excelente molhabilidade superficial • Excelente aderência • Excelente resistência à água • Baixa viscosidade • Maior vida útil em relação às aminas • Boa retenção de brilho	• Alta resistência ao calor • Excelente resistência química • Excelente resistência a solventes • Excelente resistência à corrosão • Filme resistente à abrasão
Desvantagens/ Limitações	• Aminas podem ser irritantes / tóxicas • Tempo de recobrimento relativamente curto • Vida útil relativamente pequena • Secagem mais lenta do que as poliamidas normais • Pode descolorir	• Mais seco que as aminas • Alta viscosidade • Dependente da temperatura • Cura lenta	• Cura lenta • Retenção de cor justa • Dependente da temperatura	• Alguns podem necessitar de cura pelo calor • Cura ao ar relativamente lenta • Pode descolorir • Relativamente frágil
Usos primários	• Revestimento resistente a produtos químicos agressivos • Revestimento de barreira • Estruturas Offshore • Tanques de armazenamento, aço estrutural • Pontes, usinas de energia • Revestimentos para tanques • Contenção secundária	• Imersão em água • Industrial geral • Estruturas Offshore • Tanques de armazenamento, aço estrutural • Plantas de água / esgoto • Revestimentos para tanques • Pontes, usinas de energia • Contenção secundária	• Revestimento de barreira • Revestimento tolerante à superfície • Onde a resistência química e à umidade é necessária • Industrial geral • Refinarias • Pontes, usinas de energia	• Resistência química severa • Revestimentos para tanques • Contenção secundária • Industrial geral • Refinarias • Pontes, usinas de energia

1.5.3 Tipos de agentes de cura

As resinas epóxi reagem com um elevado número de espécies químicas chamadas agentes de cura ou endurecedores. Outros termos frequentemente usados, às vezes incorretamente, são catalisadores e aceleradores. As classes químicas mais usadas como agentes de cura são aminas, derivados de aminas e anidridos. Ao

selecionar combinações entre resina epóxi e agente de cura, deve-se considerar as características da resina em função da aplicação ou uso final do revestimento. As resinas epóxi podem ser formuladas em um número infinito de formas diferentes, em busca da manipulação de suas características como estabilidade do sistema de revestimento, cinética de cura, forma física, temperaturas de transição vítrea (T_g), desempenho mecânico e resistência química. Os tempos de cura podem variar de segundos a dias.

Aminas aromáticas são geralmente agentes de cura na forma de pó fino que são misturados ou fundidos em resina epóxi. As aminas aromáticas são usadas em compósitos de alto desempenho e geralmente requerem curas em alta temperatura para produzir maior resistência química do que as mesmas resinas epóxi curadas com aminas alifáticas. Embora não sejam tão tóxicas quanto as aminas alifáticas, a maioria das aminas aromáticas são consideradas sensibilizantes ou irritantes em contato com a pele e devem ser manuseadas com as devidas precauções.

Outros agentes de cura são utilizados, tais como adicianodiamida, geralmente chamada de "dicy", que é amplamente utilizada em resinas epóxi onde a estabilidade à temperatura ambiente é desejada e a cura rápida a temperaturas elevadas é necessária (TROSTBERG). Os polissulfuretos, tióis ou mercaptanos (que possuem em sua estrutura o grupo S-H), historicamente não foram utilizados como únicos agentes de cura da resina epóxi, porque estes grupos terminais não são suficientemente ácidos para curar completamente a resina. Estes compostos disponíveis no mercado são relativamente novos e curam em segundos a temperaturas baixas, como por exemplo 40°C (GOODMAN, 1986).

Existem alguns outros métodos alternativos de cura. Uma das tendências mais recentes na indústria de compósitos é analisar os custos de produção e diminuir os tempos de ciclo de cura, usando sistemas de resinas curáveis por radiação (EBERLE, et al., 1999 e HOWELL, 1999). As fontes de radiação são ultravioleta (UV), infravermelho (IR) ou feixe de elétrons (EB). Esses métodos usam radiação para alterar fisicamente ou quimicamente os materiais orgânicos, formando redes de polímeros reticulados.

Agentes de cura a base de anidrido comercial são produzidos a partir da cadeia do petróleo, sendo caros e perigosos para o meio ambiente. Portanto, um composto anidrido produzido a partir de recursos renováveis é sempre preferível, sem comprometer as propriedades finais do sistema epóxi (WAZARKAR e SABNIS, 2018).

Neste sentido, WANG, et al. (2009) sintetizaram agentes de cura anidrido e concluíram que uma ampla gama de propriedades mecânicas e térmicas podem ser alcançadas na resina epóxi curada. Mais tarde, o mesmo grupo de autores sintetizaram dois agentes de cura, a base de anidrido de ácido, e estudaram a cinética da reação de cura entre anidrido e a resina epóxi.

De maneira semelhante, foi realizada uma tentativa de sintetizar agente de cura anidrido, baseado em cardanol, que é renovável, de baixo custo e existente como componente do líquido da casca da castanha de caju (LV, et al., 2017). As presenças de longa cadeia alifática (C₁₅) e anel aromático no cardanol fornecem excelente equilíbrio entre flexibilidade e dureza, que o torna um potencial agente de cura e adequado para várias aplicações (WAZARKAR, et al., 2017 e MANNARI, 2014).

Vários relatórios foram publicados sobre a preparação de resina epóxi “verde” com bisfenol-A e cardanol (UNNIKRISHNAN e THACHIL, 2008 e CHEN, et al., 2009). Estudos confirmaram que revestimentos epóxi à base de cardanol, em par com resina epóxi comercial (DARROMAN, et al., 2016), são usados como revestimentos primer para o aço, em ambiente marítimo, utilizado na área de petróleo e gás, bem como revestimentos onde há contato com alimentos (NG, et al., 2017). De maneira similar, alguns agentes de cura também foram sintetizados a partir do cardanol para curar epóxi ou adutos de epóxi cardanol.

1.5.4 Interações químicas e suas consequências para o revestimento epóxi e para os meios de exposição

Caracterizar um ambiente onde um revestimento epóxi é aplicado, se torna um desafio quase impossível. O ambiente ao qual o revestimento é exposto no final de uma ponte, pode ser diferente do início, e ambos podem ser diferentes de um vão central que está suspenso sobre a água (TATOR, 2015). Da mesma forma, um ambiente externo no topo de um edifício pode ser diferente da parte inferior em relação à luz solar, intensidade e direção do vento, e até mesmo em relação à temperatura. Navios que transportam cargas possuem diferentes ambientes, não só dentro dos tanques com suas cargas, mas acima e abaixo da linha d'água. A International Organization for Standardization tentou definir os ambientes para uso dos revestimentos (ISO, 1998) e a instituição The Society for Protective Coatings (SSPC) definiu zonas ambientais para sistemas de revestimentos:

0: Interiores secos, onde o aço estrutural é embutido em concreto, envolto em alvenaria, ou protegido por membrana ou por impermeabilização não corrosiva (fireproofing);

1A: Interior, normalmente seco (ou proteção temporária) e muito brando (tintas à base de óleo apresentam durabilidade inferior a seis anos);

1B: Exterior, normalmente seco (inclui a maioria das áreas onde as tintas à base de óleo duram seis anos ou mais);

2A: Frequentemente molhado com água doce. Envolve condensação, respingo, spray ou frequente imersão (tintas à base de óleo duram cinco anos ou menos);

2B: Frequentemente molhado por água salgada. Envolve condensação, spray ou imersão frequente (as tintas à base de óleo duram três anos ou menos);

2C: Imersão em água doce;

2D: Imersão em água salgada;

3A: Exposição atmosférica química, ácida (pH entre 2,0 e 5,0);

3B: Exposição atmosférica química, neutra (pH entre 5,0 e 10,0);

3C: Exposição atmosférica química, alcalina (pH entre 10,0 e 12,0);

3D: Exposição atmosférica química com presença de solventes suaves, contato intermitente com hidrocarbonetos alifáticos e seus derivados (solventes minerais, álcoois inferiores, glicóis, entre outros);

3E: Exposição atmosférica química severa, incluindo produtos químicos oxidantes, solventes fortes, pH extremos ou combinações destes fatores com altas temperaturas.

Vários tipos de revestimentos são usados de acordo com as necessidades de serviço estipuladas na especificação do revestimento. Alguns dos revestimentos mais comuns que permanecem em uso na armazenagem de petróleo são alcatrão de carvão, epóxi e revestimentos em fibra de vidro convencionais. Para tanques de petróleo e derivados, a proteção catódica interna em conjunto com revestimentos ganhou uso generalizado; informações detalhadas sobre a proteção catódica interna estão disponíveis na National Association of Corrosion Engineers (NACE) RP05-75 e RP03-88.

Há sempre que se considerar para o adequado desempenho da proteção empregada (revestimento ou proteção catódica) nos tanques, o ambiente ao qual será exposta, no sentido de se identificar a possibilidade de interação entre o ambiente e a proteção, principalmente em relação ao tipo de revestimento.

Um caso de interação foi estudado por MOLLER, et al (2018), onde foi identificada alteração na espessura do filme epóxi de um revestimento, como aumento ou contração de volume do filme, bem como erosão mecânica do filme, ocorrida em função de interações físicas com o ambiente ao qual foi exposto. As propriedades mecânicas dos revestimentos determinam sua resistência à erosão e o ambiente de imersão influencia essas propriedades. Por exemplo, aumentando a concentração de ácido sulfúrico em uma pasta química em contato com um revestimento, aumentam as taxas de polimento dos revestimentos orgânicos. Revestimentos termofixos orgânicos podem ser usados como proteção em tanques de lixiviação sob agitação. No entanto, para explorar a viabilidade dos revestimentos de proteção, deve-se avaliar fatores como a resistência à erosão no ambiente pretendido, visto que a exposição química, e outros fatores ambientais, como a temperatura, podem ter um efeito significativo nas taxas de polimento do revestimento.

Em navios de transporte de produtos químicos, os revestimentos epóxi são geralmente adequados para o transporte de álcalis, glicóis, água do mar, gorduras animais e óleos vegetais, mas têm resistência limitada aos aromáticos, tais como benzeno e tolueno, e álcoois, tais como etanol e metanol. Estes revestimentos têm resistência química muito boa e aplicam-se com duas ou três camadas (SALEM, 1996). Geralmente estes revestimentos são adequados para o transporte de óleos de origem animal e vegetal, desde que o teor de ácido carboxílico livre não exceda 5%. O contato do melaço com epóxi é aceitável, desde que o pH esteja acima de 4, embora soluções diluídas possam se tornar ácidas e atacar o revestimento. Tal situação é contornada pela adição de um álcali para manter o pH em nível aceitável (CORKHILL, 1981).

Geralmente os revestimentos epóxi são porosos, e isso significa que, quando utilizados em revestimentos internos de tanques, o produto armazenado pode, fisicamente, penetrar no filme do revestimento e ser capturado em seu interior. A consequência desse comportamento é a possível reação entre o produto armazenado anteriormente que penetrou no filme e o próximo produto a ser armazenado, o que pode levar a uma contaminação. O potencial de contaminação de um produto existe com todos os tipos de revestimento epóxi e as normas utilizadas em vários países exigem muitos testes para identificação de produtos extraíveis dos filmes epóxi (JACKSON, 1985).

Em relação aos revestimentos inorgânicos (revestimentos de silicato de zinco, por exemplo), produtos muito voláteis neles impregnados podem ser facilmente removidos, usando técnicas de ventilação por evaporação junto ao revestimento, porque não há absorção de grandes quantidades do produto em contato. Contudo, produtos mais densos, como o óleo lubrificante, por exemplo, não podem ser facilmente removidos do filme epóxi. Conforme comentado, isso pode causar contaminação do próximo produto a ter contato com o filme epóxi, especialmente quando o próximo produto possui alto poder de solvência (JONES, 2002).

Os principais fatores que influenciam as características de absorção/dessorção pelos filmes epóxi aplicados em tanques de armazenamento são:

- espessura do revestimento;
- temperatura;
- limpeza de tanques.

Para que um sistema de revestimento possa ser selecionado, muitos fatores devem ser levados em consideração. Os mais importantes estão listados a seguir:

- resistência química;
- compatibilidade do revestimento com o produto em contato;
- sequência das trocas de produtos em contato com o revestimento;
- características de absorção e dessorção do sistema de revestimento;
- propriedades mecânicas.

Dentre as famílias de revestimentos, existem algumas com ampla resistência a muitos tipos de produtos químicos. Deve-se notar que pode não haver uma solução universal do ponto de vista do tipo de revestimento que possa ser usado como a escolha ideal para todos os ambientes químicos. É um fato que certas famílias de revestimentos são conhecidas por terem uma ampla resistência a diferentes tipos de produtos químicos, e os epóxios tendem a serem os mais conhecidos. Embora existam certos tipos de poliuretanos, silicones, curáveis por UV e polissulfetos que oferecem resistência química aceitável contra um conjunto de produtos químicos, eles quase não suportam tantos ambientes químicos quanto certos epóxios quimicamente resistentes. As estruturas químicas dos epóxios podem mudar substancialmente mesmo em uma única família. Classes de epóxios individuais podem ter vários grupos funcionais diferentes e reações de cura que afetarão sua capacidade de resistir a produtos químicos.

Se o tipo de exposição não for bem caracterizado, no caso da intensidade da exposição ou do tipo de produto ao qual estará exposto não serem bem avaliados, os epóxis não terão o desempenho esperado, chegando à falha. É comum a realização de testes com os epóxis quimicamente resistentes para uma determinada aplicação. Com base nas eventuais condições de operação às quais o epóxi é submetido, o teste pode ser realizado sob a forma de imersão / pulverização a curto e longo prazo ou sob condições variadas. As principais propriedades que se monitoram normalmente, incluem a alteração de massa e a degradação nas propriedades físicas dos epóxis curados.

A empresa Masterbond (MICHAELS, 2013) possui uma base de dados exclusiva sobre a exposição de epóxis a produtos químicos por longo prazo. Alguns desses dados são provenientes de testes de imersão. Os dados cobrem inúmeras combinações de epóxis, dentre outros adesivos, e produtos químicos, incluindo muitos produtos orgânicos, como álcoois, compostos clorados, hidrocarbonetos, solventes e ácidos inorgânicos, entre outros.

O processo de degradação do epóxi por produtos químicos é causado por fatores que podem afetar a força e a permanência de uma ligação entre o revestimento e o substrato de várias maneiras. Os agentes químicos podem afetar as propriedades coesivas do epóxi (resistência à tração, alongamento, entre outras). Em geral, o processo de degradação pode ser físico e/ou químico. A degradação física ocorre quando o ambiente químico penetra na rede molecular do revestimento, mas não reage com ela. Essa ação pode causar aumento de volume e dissolução do polímero epóxi ou de parte dele, reduzindo as interações moleculares dentro do revestimento e, como resultado, as propriedades como resistência à tração, dureza, alongamento e resistência ao calor são afetadas negativamente.

Os revestimentos inteligentes respondem às mudanças agressivas causadas por variação no pH, temperatura, pressão, tensão superficial, força iônica, elétrica ou campos magnéticos, acústica, luz, forças mecânicas, incluindo escoriações e outros tipos, resultando em certas complexações fotoquímicas/ácido-base, reações eletroquímicas entre outros fenômenos (HE e SHI, 2008). A ideia do uso de nanopartículas dentro de uma resina polimérica epóxi, foi bem recebida como um importante passo ecológico em busca de bons resultados, com respeito a tenacidade e confiabilidade do revestimento (HAMDY, 2010).

Entre exemplos de revestimentos inteligentes podem ser citados: revestimentos termocrômicos, revestimentos fotocromáticos, sistemas super-hidrofóbicos, revestimentos eletrocrômicos, revestimentos antimicrobianos, entre outros. As aplicações de revestimentos inteligentes consistem em um desenvolvimento bem aceito em quase todos os setores. São possíveis aplicações para a proteção de superfícies de tanques de combustível de aeronaves, superfícies externas e internas de tanques de petróleo e seus derivados, linhas de transporte e reservatórios (GANESH, et al., 2011).

1.5.5 Armazenagem, tipos e características físico-químicas de hidrocarbonetos aromáticos e revestimentos epóxi empregados em tanques

Para armazenagem de hidrocarbonetos aromáticos em tanques de aço-carbono é indicado, internamente, o uso de revestimento anticorrosivo epóxi Novolac. Também é recomendado para aço estrutural, revestimentos de tanques, embarcações, plantas de processamento químico, fábricas de fertilizantes, refinarias, estações de geração de energia elétrica, minas e instalações marítimas, entre outros. Apresenta inúmeras vantagens em seu uso, sendo algumas delas: proteção em situações de trabalho à alta temperatura e resistência às substâncias químicas e diversos solventes.

Nas refinarias de petróleo os revestimentos são amplamente utilizados para uma grande diversidade de combustíveis acabados, com o objetivo de proteger o substrato. A sua aplicação se torna fundamental, no caso de armazenamento de derivados intermediários produzidos em refinaria que apresentam corrosividade em função de sua composição química. Para algumas situações, como por exemplo o caso dos combustíveis de aviação (gasolina e querosene), a não proteção do substrato interno dos tanques pode provocar a incorporação de partículas metálicas ao combustível, trazendo riscos durante a sua utilização, tanto em motores a explosão como em turbinas.

Em função do perfil de processamento (tipos de unidades de processamento utilizadas para produção dos derivados) de uma refinaria, ela pode apresentar algumas plantas de processamento petroquímicas, em função da necessidade da produção de produtos especiais e do mercado no qual está inserida. Dentre essas plantas petroquímicas, podemos citar a reforma catalítica, cujo produto principal, o

reformado, dá origem aos produtos aromáticos denominados benzeno, tolueno e xilenos. As principais características físico-químicas do benzeno, tolueno e xilenos (mistura dos isômeros orto, meta e para-xileno), definidas em suas especificações para comercialização, são apresentadas na Tabela 1.2:

Tabela 1.2 – Características dos Produtos Aromáticos - Petrobras

ENSAIOS	BENZENO					TOLUENO					XILENOS				
	Unidade	Método		Limite		Unidade	Método		Limite		Unidade	Método		Limite	
		nacional	estrangeiro	mín.	máx.		nacional	estrangeiro	mín.	máx.		nacional	estrangeiro	mín.	máx.
Acidez	-	-	-	-	-	-	-	ASTM D847	negativa	negativa	-	-	-	-	-
Aparência	-	visual	visual	passa [a]	passa [a]	-	visual	visual	passa [a]	passa [a]	-	-	-	-	-
C ₈ + aromáticos	-	-	-	-	-	% volume	-	ASTM D6563	anotar	0,30	-	-	-	-	-
C ₉ + aromáticos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	% volume	-	ASTM D6563	-	2,0
Cor	-	-	ASTM D1209	-	15	-	-	ASTM D1209	-	20	-	-	ASTM D1209	-	20
Cor do ácido de lavagem	-	-	ASTM D848	-	1	-	-	ASTM D848	-	2	-	-	ASTM D848	-	10
Corrosividade ao cobre 30 min, 100 °C	-	-	ASTM D849	-	1B	-	-	ASTM D849	-	1B	-	-	-	-	-
Destilação	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PIE - °C	-	ASTM D850	130	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ponto Seco - °C	-	ASTM D850	-	155
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	-	ASTM D4052	878,0	882,0	kg/m ³	-	ASTM D4052	865,0	870,0	kg/m ³	-	ASTM D4052	851,2	871,3
Teor de benzeno	% massa	-	ASTM D6563	99,87	-	% volume	-	ASTM D6563	-	0,1	% volume	-	ASTM D6563	-	0,1
Teor de etil-benzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	% volume	-	ASTM D6563	anotar	anotar
Teor de m-xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	% volume	-	ASTM D6563	anotar	anotar
Teor de não-aromáticos	% massa	-	ASTM D6563	-	0,12	% volume	-	ASTM D6563	-	0,06	% volume	-	ASTM D6563	-	0,03
Teor de o-xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	% volume	-	ASTM D6563	anotar	anotar
Teor de p-xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	% volume	-	ASTM D6563	anotar	anotar
Teor de tolueno	mg/kg	-	ASTM D6563	-	100	% volume	-	ASTM D6563	99,5	-	% volume	-	ASTM D6563	anotar	anotar
Teor de xilenos	mg/kg	-	ASTM D6563	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[a] Claro, isento de sedimento e turbidez, quando observado na faixa de temperatura de 18,3 a 25,6 °C.

No Brasil, para especificação do revestimento a ser utilizado, recomenda-se a consulta da norma Petrobras N2913, para enquadramento do equipamento a ser revestido em uma das situações previstas. A norma Petrobras N2912 (Tinta Epóxi “Novolac” – Tipo II: sem solventes, de cura à temperatura ambiente), referenciada na N2913, é indicada para proteção de superfícies de tanques de armazenamento de produtos químicos, reservatórios, tubulações, tanques para produtos de petróleo, tais como: óleo cru, diesel, a maioria dos solventes aromáticos (classificados como Solvente na Tabela 1.3), e outros produtos derivados de petróleo, conforme apresentado na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Indicação do tipo de revestimento interno para tanques de solventes aromáticos (N2913)

Região pintada	Equipamento	Meio corrosivo	Região a ser pintada	Revestimento
Interna	Tanque de teto fixo ou flutuante	— Água salgada; — Água doce potável ou não; — Gasolinas; — Líquido gerador de espuma; — Óleo diesel; — QAV; — Soda cáustica; — Naftas (ver Nota 2); — Aguarrás mineral; — Hexano; — Solvente; — Alcool etílico hidratado (ver Nota 5); — Biodiesel (B100).	O revestimento deve abranger toda a superfície interna	PETROBRAS N-2912 (tipo II)

NOTA 2 Para tanques de armazenamento de nafta de coque deve-se utilizar o revestimento tipo III da PETROBRAS N-2912, e o revestimento deve abranger todo o interior.

NOTA 5 Para tanques de teto duplo (fixo com flutuante interno), na pintura externa do teto flutuante, deve ser aplicada somente a tinta de fundo.

A instituição The Society for Protective Coatings (SSPC), fundada em 1950 como Steel Structures Painting Council, uma sociedade profissional sem fins lucrativos dedicada ao uso de revestimentos para proteger estruturas de aço industriais, é uma organização focada na proteção e preservação do concreto, aço e outras estruturas, assim como superfícies industriais e marítimas através do uso de revestimentos protetores de alto desempenho.

A SSPC é a principal fonte de informações sobre preparação de superfícies, seleção de revestimentos, aplicação de revestimento, regulamentações ambientais e problemas de saúde e segurança que afetam a indústria de revestimentos de proteção. Esta associação definiu zonas ambientais para sistemas de revestimentos, onde uma delas é a de exposição química severa, incluindo solventes fortes como é o caso dos aromáticos. O tema deste trabalho se enquadra na exposição severa aos solventes aromáticos, derivada do alto poder de solvência do benzeno e do fato de o revestimento ficar imerso permanentemente neste solvente. Os solventes aromáticos podem afetar e degradar drasticamente um revestimento, se não for formulado corretamente.

A resistência química dos revestimentos pode ser medida para avaliar a sua durabilidade. Estudo desta propriedade utilizando solventes polares (EL FATTAHA et al., 2016), como a acetona, é realizado para avaliar o grau de cura de resina epóxi reticulada (ligações químicas cruzadas). Neste trabalho, a exposição ao solvente benzeno difere das condições do teste com acetona pelo fato de ser apolar, mas revestimentos epóxi com maior densidade reticular são também indicados para o benzeno, porque impedem sua penetração (LIJIMA et al., 1993), e consequente remoção de substâncias do revestimento epóxi.

As resinas epóxi fenólicas são resistentes a solventes e empregadas em revestimentos internos de tanques expostos a condições químicas severas, como é o caso do benzeno e outros solventes aromáticos. Especificamente as resinas fenólicas Novolac (subcategoria de epóxios fenólicos), empregadas neste estudo, são também resistentes, devido à sua maior densidade de reticulação, aos produtos químicos e curadas à temperatura ambiente.

O aumento da concentração da estrutura fenólica nas resinas epóxi Novolac, apesar de resistentes a solventes, provoca perda de flexibilidade. Algumas delas são curadas lentamente, através do fornecimento de calor. Os filmes formados são resistentes ao calor e à abrasão, podendo descolorir.

O revestimento Novolac quando submetido à exposição ácida, sofre efeitos erosivos, modificando as propriedades mecânicas deste epóxi fenólico. Particularmente, o benzeno, que teve contato com a resina epóxi Novolac neste estudo, não possui acidez em função do tipo de processo produtivo empregado na sua produção e separação (reforma catalítica de nafta de petróleo, extração com tetra-etileno glicol e destilação fracionada); o efeito erosivo não se apresentou neste estudo.

Por outro lado, como já citado, os revestimentos epóxi são porosos e permitem a penetração dos produtos em contato. Em tanques revestidos internamente, os produtos armazenados que conseguem penetrar podem ser absorvidos e dessorvidos, permanecendo ou não na estrutura do revestimento. Este processo poderá ocasionar problemas caso o tanque seja multiuso, resultantes do contato entre o produto que penetrou, e ficou retido no filme epóxi, e o novo produto armazenado. O tanque revestido, objeto deste estudo, foi utilizado para o benzeno de forma cativa, ou seja, não ocorreu armazenamento de outro produto.

Os tanques em aço carbono ASTM-A-283-GRC utilizados em armazenamento de produtos aromáticos produzidos em refinaria, de acordo com a Norma Petrobras N-270, devem ser construídos com teto flutuante ou teto fixo com selo flutuante para produtos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos), conforme Figura 1.1.

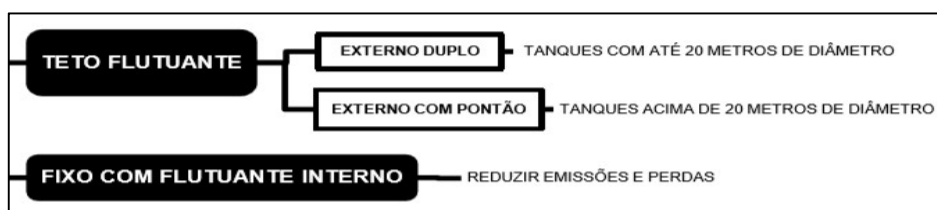


Figura 1.1 – Tipos de teto de tanques em função do produto a ser armazenado

Os tanques de teto flutuante externo duplo, tanques com diâmetro inferior a 20 metros, são indicados para armazenar benzeno (NUNES, 2013). No entanto, são construídos com teto fixo com posterior instalação de selo flutuante, segundo a norma N-270, considerando as emissões e perdas associadas aos produtos aromáticos. A estrutura em aço carbono ASTM-A-283-GR C para construção de tanques atende a composição definida na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 – Composição do aço-carbono (propriedades químicas) – ASTM A283

COMPOSIÇÃO	Grau A	Grau B	Grau C	Grau D
Carbono, % máx.	0,14	0,17	0,24	0,27
Manganês, % máx.	0,90	0,90	0,90	0,90
Fósforo, % máx.	0,035	0,035	0,035	0,035
Enxofre, % máx.	0,04	0,04	0,04	0,04
Silício				
placas 1 1/2 polegada e abaixo, % máx.	0,40	0,40	0,40	0,40
placas acima de 1 1/2 polegada, % máx.	0,15 - 0,40	0,15 - 0,40	0,15 - 0,40	0,15 - 0,40
Cobre, quando especificado, % mín.	0,20	0,20	0,20	0,20

O conhecimento das propriedades mecânicas dos aços utilizados em tanques de armazenamento de produtos aromáticos é de fundamental importância, para conferir segurança adequada às condições de operação a que estes podem ser expostos. Na Tabela 1.5 são apresentadas as propriedades mecânicas do aço carbono ASTM-A-283-GR C.

Tabela 1.5 – Propriedades mecânicas – ASTM A283

PROPRIEDADES MECÂNICAS	Grau A	Grau B	Grau C	Grau D
Resistência à tração	45 000 - 60 000 psi [310 - 415 MPa]	50 000 - 65 000 psi [345 - 450 MPa]	55 000 - 75 000 psi [380 - 515 MPa]	60 000 - 80 000 psi [415 - 550 MPa]
Limite de elasticidade, mín.	24 000 psi [165 MPa]	27 000 psi [185 MPa]	30 000 psi [205 MPa]	33 000 psi [230 MPa]
Alongamento 8", % mín.	27	25	22	20
Alongamento 2", % mín.	38	28	25	23

Portanto, os revestimentos epóxi devem desempenhar sua função de forma a proteger o aço carbono do meio ao qual está exposto tanto em relação à manutenção das propriedades químicas, quanto às propriedades mecânicas como a dureza superficial, por exemplo, que permite determinar a sua faixa de tolerância em tintas epóxi completamente curadas.

Outra propriedade acompanhada nos epóxis, também avaliada nas ligas metálicas, é a deformação caracterizada a partir do limite de proporcionalidade, demonstrado na Figura 1.2. O limite de proporcionalidade, ou tensão proporcional, representa o nível máximo de tensão até o qual a lei de Hooke pode ser aplicada, ou seja, entre a tensão aplicada e a deformação resultante existe uma relação linear cujo coeficiente é o módulo de elasticidade (GARCIA et al., 2017). Os metais sofrem deformação durante sua utilização, logo é necessário acompanhar parâmetros semelhantes no epóxi, para garantir a proteção do substrato contra o ambiente ao qual estará exposto.

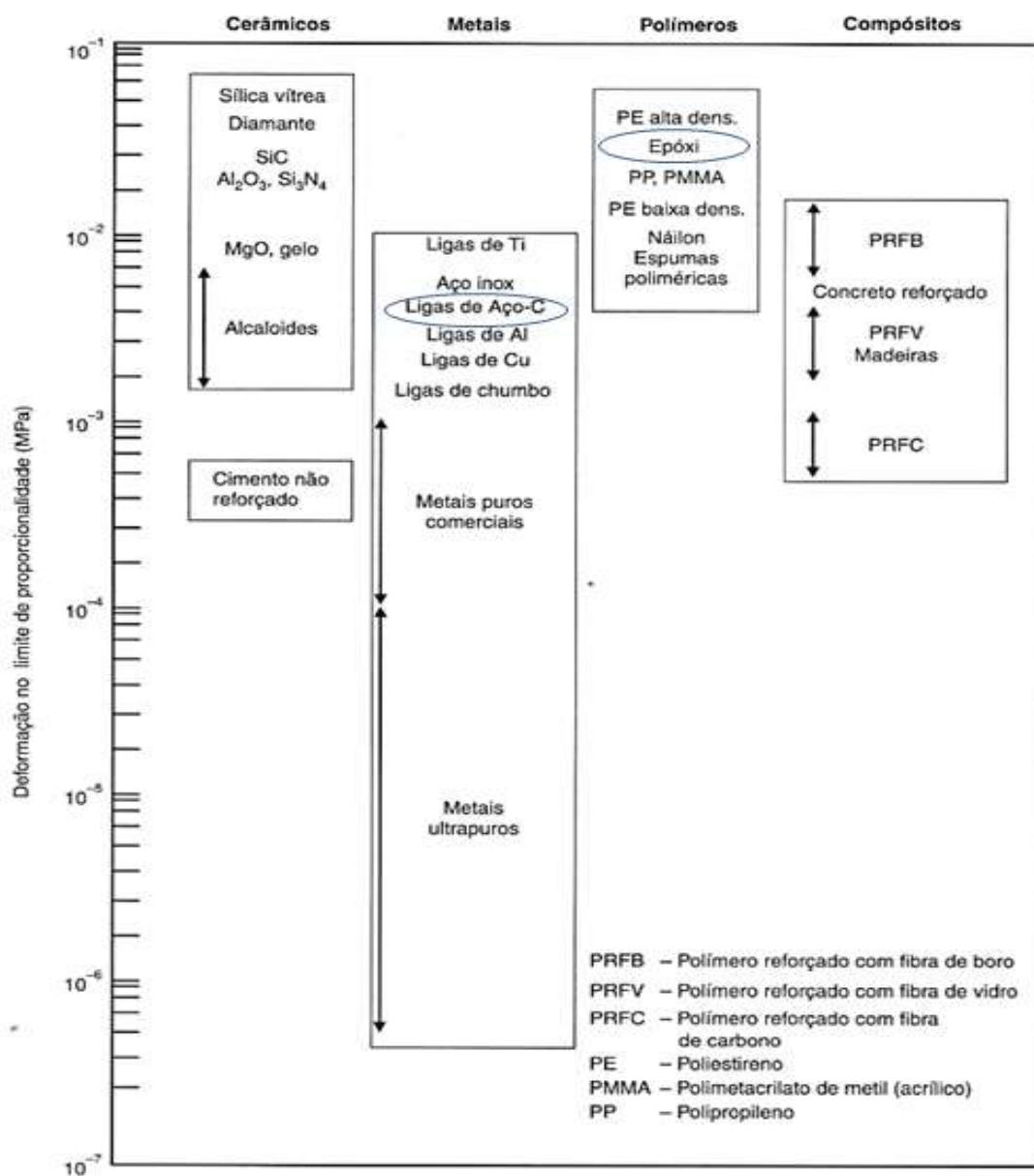


Figura 1.2 – Deformação no limite de proporcionalidade para o epóxi, comparado com outros materiais

1.5.6 Soluções empregadas para sistemas de revestimento, em relação ao meio de exposição

O principal requisito de um sistema de revestimento é que ele resista à deterioração em um ambiente, no qual o revestimento deve servir como proteção para um substrato. Como nenhum tipo de revestimento é resistente a todos os ambientes (atmosférico, aquoso ou químico), muitos tipos de revestimentos foram desenvolvidos para serviços sob condições especiais e para aplicação por vários métodos. A seleção de um revestimento dentre esses muitos tipos, pode ser feita de forma inteligente somente com base nos seguintes fatores: o conhecimento do desempenho dos revestimentos em aplicações similares, conhecimento da composição química e das propriedades físicas dos revestimentos, e os resultados das exposições dos revestimentos testados em ambientes que simulam as condições de uso.

Desses fatores, a melhor referência para uma avaliação crítica da adequação de um sistema de pintura (revestimento) é a experiência anterior com o desempenho desse sistema.

Não obstante, as observações sobre a utilidade de um revestimento podem ser enganosas, se o novo ambiente no qual a tinta foi aplicada for muito diferente da referência ou se a composição da tinta tiver sido modificada.

O conhecimento das propriedades químicas e físicas de um revestimento (por exemplo, resistência a ácidos e álcalis, resistência ao calor, resistência à abrasão, entre outras) consiste em um fator decisivo para escolha dos critérios de seleção, mas não deve ser a única referência para a seleção final.

Uma fonte importante de informação para seleção de um revestimento é o fabricante da tinta ou o fornecedor de materiais para tintas. No entanto, tal fonte de informação pode ser incompleta ou enganosa, se uma descrição precisa das condições a serem atendidas não for fornecida, ou se a base sobre a qual as suas recomendações são feitas não for divulgada ao usuário do revestimento. Seleção de tinta com base apenas no preço ou na opinião infundada de um vendedor, pode se tornar extremamente cara.

A mistura de sistemas de pintura é frequentemente realizada com conhecimento limitado sobre revestimentos, geralmente por uma questão de conveniência, sem considerar as condições técnicas; isso pode resultar apenas em falhas dispendiosas. A compatibilidade entre uma camada de revestimento e outra

diferente é extremamente importante para uma vida útil satisfatória da pintura. Os tipos genéricos de revestimentos geralmente não devem ser misturados a menos que recomendado pelo fabricante; os produtos de um fabricante não devem ser misturados com o de outro. Somente o fabricante pode conhecer as verdadeiras características de compatibilidade de um sistema de pintura que ele desenvolveu e a razão pela qual recomenda sua utilização. Seleção de sistemas de pintura de diferentes fabricantes ou de diferentes tipos, sem conhecimento básico dos produtos, é praticamente uma garantia de falha.

Foi concluído em um estudo (BOUVET e COHENDOZ, 2016) a influência da concentração de grupos polares de filmes de revestimentos epóxi, durante o envelhecimento higrotérmico em temperaturas controladas. Os comportamentos de filmes de revestimentos de DGEBA / DAMP e DGEBA / TETA foram estudados e comparados. Isto permitiu identificar as relações estrutura-propriedade durante o envelhecimento:

- a concentração do grupo polar é o parâmetro que regula o conteúdo de água no filme livre dos revestimentos, durante a imersão em água; um aumento da concentração polar no polímero leva a maior absorção de água. Assim, não é o volume que governa a solubilidade, mas o número de conexões possíveis entre as moléculas de água e a rede polimérica;
- na faixa de temperatura de envelhecimento (30–60°C), a cinética de difusão da água aumenta com a temperatura, revelando uma ativação pelo calor. Por um lado, a entalpia de difusão é dependente da fração de volume livre no material. Por outro lado, um fator relacionado à entropia da difusão, depende da concentração do grupo polar;
- a presença de tensões internas nos revestimentos, influencia a cinética de difusão no início do envelhecimento, aumentando-o exponencialmente.

Assim, para resistência química máxima, é desejável que o polímero proporcione uma barreira à passagem do meio químico para a sua estrutura. Conseguir uma boa barreira muitas vezes é difícil e dependerá de muitos parâmetros associados ao polímero epóxi, ao seu projeto de formulação e ao meio ambiente. O produto químico deve primeiro se dissolver (solução) na superfície externa do polímero. Em seguida, sofrer difusão molecular através do polímero. No entanto, esses conceitos não cobrem todas as circunstâncias. Produtos químicos ou solventes também podem penetrar no polímero por meio de absorção ao longo de fibras de reforço ou de pigmentos associados com a formulação. Essencialmente, existem duas

maneiras de proteger revestimentos da exposição a ambientes químicos: um alto grau de reticulação dentro da estrutura do polímero epóxi e a minimização da quantidade de área exposta através do projeto de revestimento.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O propósito geral do presente estudo foi centrado em identificar a causa da contaminação do benzeno que resultou na ocorrência de cor do ácido de lavagem, fora do limite especificado, durante o processo de certificação da qualidade de um lote de benzeno. Análises e avaliações, descritas ao longo deste capítulo, foram realizadas a fim de se alcançar o objetivo estabelecido.

Como poderá ser observado, a causa da contaminação possui relação direta com a interação entre o benzeno e a tinta epóxi utilizada no revestimento interno de um tanque utilizado na logística de escoamento do produto, entre a produção do benzeno na refinaria e sua armazenagem em terminal de terceiros para carregamento marítimo.

Para compreensão adequada do escoamento do benzeno, representado na Figura 2.1, a nomenclatura adotada para os Tanques encontra-se a seguir:

- Tanques D e E: situados na refinaria, utilizados para armazenamento, certificação de qualidade dos lotes produzidos e escoamento do benzeno;
- Tanques A e B: situados na distribuidora, utilizados para armazenamento e escoamento do benzeno;
- Tanques I e II: situados em terminal de terceiros, utilizados para armazenamento e certificação de qualidade do benzeno antes do carregamento marítimo.

A Figura 2.1 mostra de forma sequencial, o fluxo percorrido pelo benzeno produzido na refinaria até o seu recebimento em terminal de terceiros.

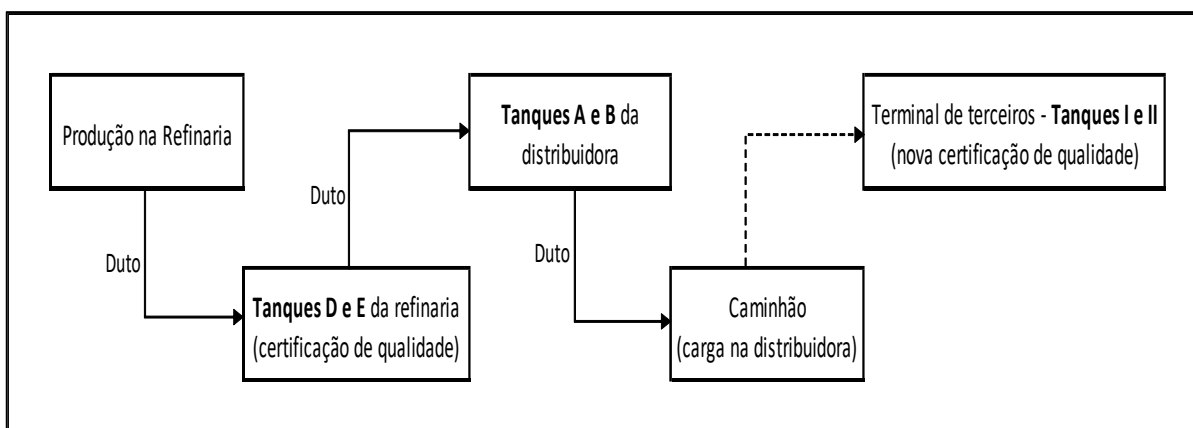


Figura 2.1 - Fluxo percorrido pelo produto benzeno, da produção até o terminal de terceiros

O benzeno produzido na refinaria dá origem à formação de lotes nos Tanques D e E; estes tanques operam simultaneamente, ou seja, enquanto um é expedido, o outro recebe a produção para formação de um novo lote. Após a formação do lote, o produto é avaliado em testes de laboratório para certificação da qualidade.

Quando os lotes dos Tanques D e E têm a sua certificação concluída, ficam disponíveis para expedição para os Tanques A e B da Distribuidora; na prática, ou opera-se o Tanque A ou o Tanque B, dado que um deles opera como reserva do outro quando um deles está em manutenção. As quantidades recebidas nestes tanques não passam por certificação de qualidade e dão origem ao carregamento dos caminhões, nas instalações existentes na Distribuidora.

Os caminhões carregados, a partir das quantidades armazenadas nos Tanques A e B, se dirigem ao terminal de terceiros para descarga nos Tanques I e II, com o objetivo de formar lotes de benzeno, cuja qualidade é certificada (como ocorre nos Tanques D e E na refinaria). Estes lotes certificados nos Tanques I e II são transferidos para os tanques de um navio, visando a exportação do produto.

Neste estudo, após a formação de lotes de benzeno para exportação nos Tanques I e II (terminal de terceiros), foi identificada a presença de cor de ácido de lavagem (ASTM D848) no lote do Tanque I, que possui a capacidade de 1 500 m³.

2.1 Investigação da causa da ocorrência de cor do ácido de lavagem na certificação do benzeno em terminal de terceiros

A cor do ácido de lavagem é uma das propriedades que definem a qualidade do benzeno para comercialização. Nos textos adiante, quando o ensaio de cor do ácido de lavagem for citado, será referenciado como “teste de cor”.

A seguir é descrita a metodologia utilizada para a referida investigação.

Para análise de causa da ocorrência de cor, foi empregada a técnica “Árvore dos Por quês”, visando a identificação das hipóteses a serem investigadas. A Figura 2.2 demonstra a problemática geral e as Figuras 2.3 a 2.6 exploram as hipóteses relacionadas às possíveis causas, desde o armazenamento do produto aromático na refinaria até o armazenamento em tanques de terceiros, conforme fluxo demonstrado na Figura 2.1.

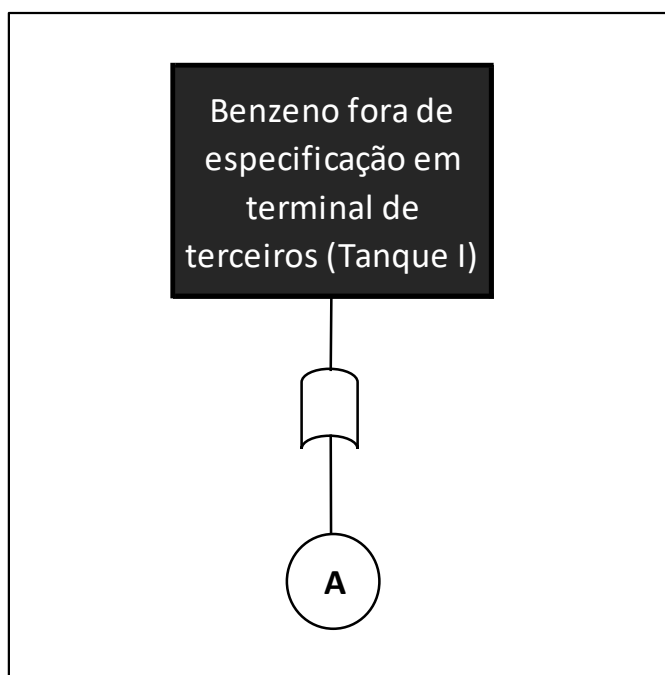
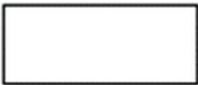
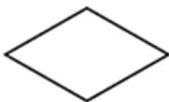
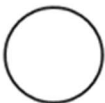


Figura 2.2 - Problema a ser estudado pela Técnica “Árvore dos Por quês”

A partir do problema (benzeno fora de especificação no Tanque I, localizado em terminal de terceiros), a “Árvore dos Por quês” foi construída com as hipóteses que poderiam explicar a causa da ocorrência de contaminação. A exploração das hipóteses é demonstrada de forma mais abrangente nas Figuras 2.3 a 2.6.

Nos fluxogramas das hipóteses da “Árvore dos Por quês” são utilizados símbolos geométricos e seus significados são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Símbolos empregados na construção da “Árvore dos Por quês”

	Evento de topo a ser explorado
	Porta “ou”
	Evento sem interesse em ser explorado
	Evento básico relacionado à causa do problema

A Figura 2.3 explorou a hipótese de o benzeno ter saído da refinaria fora de especificação, proveniente dos Tanques D e E.

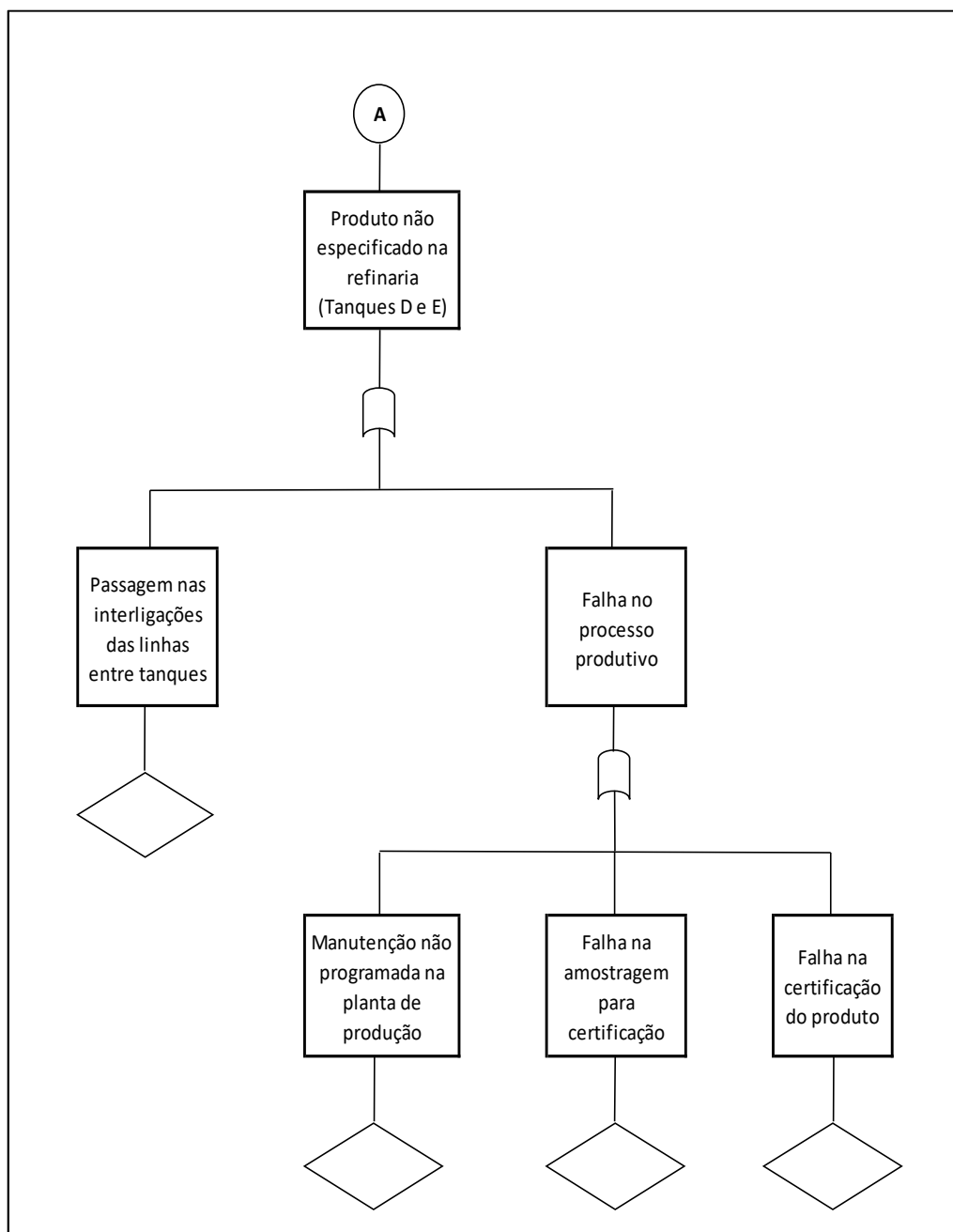


Figura 2.3 – Fluxo de análise a partir da refinaria

Outra hipótese explorada foi a possibilidade do benzeno fora de especificação ter origem na Distribuidora (Tanque A), conforme Figura 2.4; as figuras geométricas em destaque (círculos) apontam que é a partir destes fatores que a investigação deveria ser iniciada.

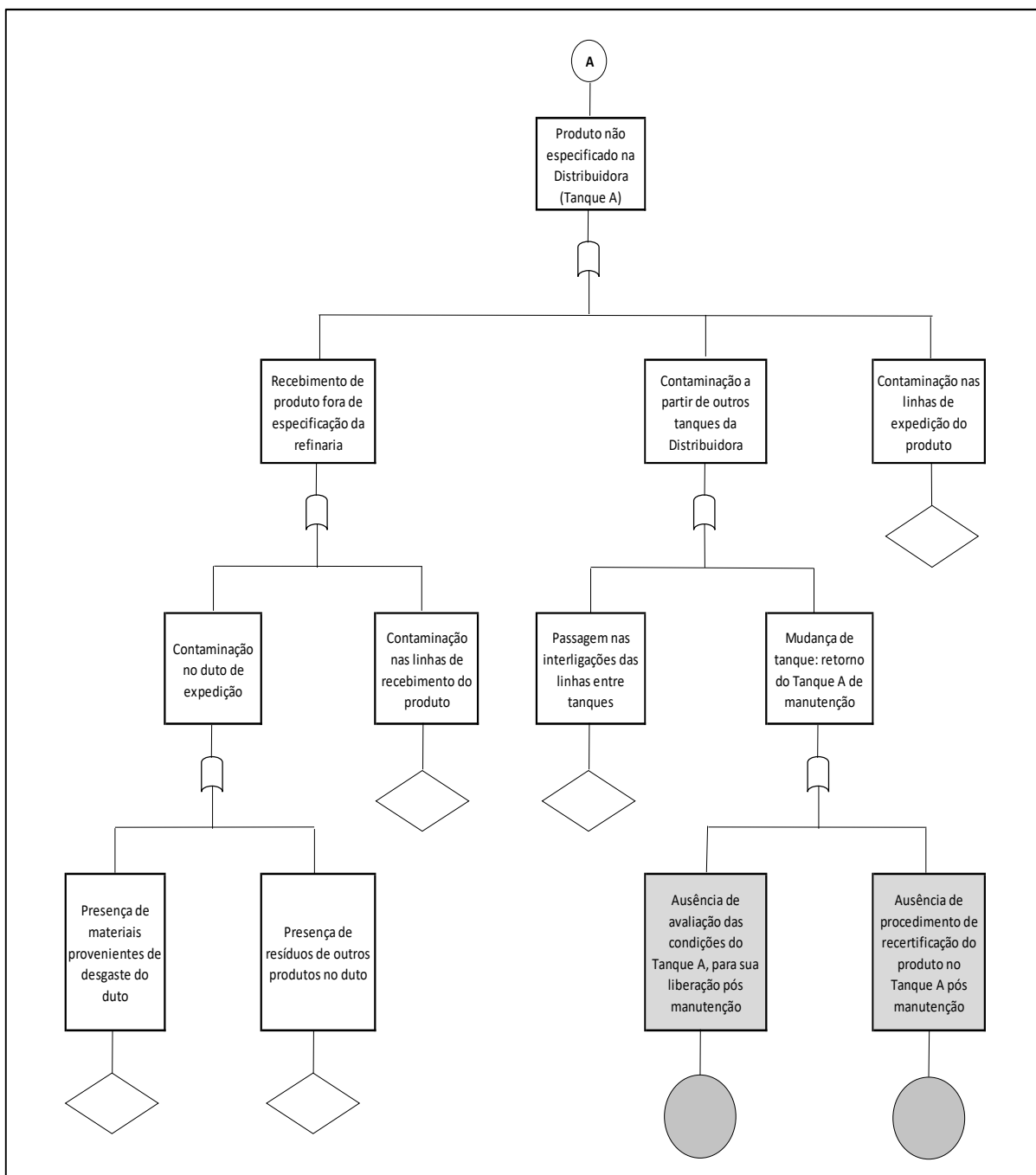


Figura 2.4 – Fluxo de análise a partir da distribuidora

O transporte rodoviário é, sem dúvida, uma possível fonte de contaminação, caso seja utilizado para vários produtos de forma sequencial, mesmo que ocorra a realização do processo de limpeza entre o transporte de um produto e outro. Neste caso, é fundamental que o transporte seja realizado de forma cativa, evitando-se riscos de contaminação do benzeno. Esta hipótese também precisou ser explorada e encontra-se na Figura 2.5.

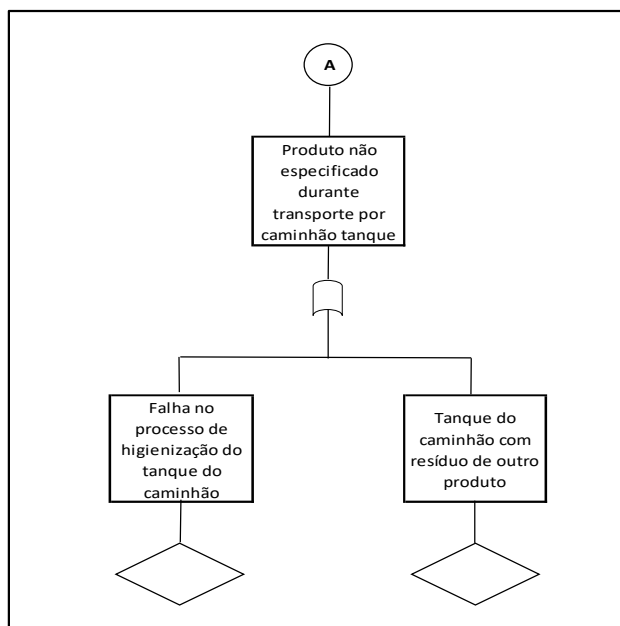


Figura 2.5 – Fluxo de análise a partir do transporte rodoviário

O terminal de terceiros opera com uma grande diversidade de produtos e pode compartilhar seus sistemas de descarga rodoviária, tanques e dutos utilizados para movimentação interna desses produtos. É necessária especial atenção na preparação destes sistemas para cada movimentação, quando há troca de produtos. Sem dúvida, dada a complexidade dos sistemas mencionados, a hipótese de ocorrência de contaminação, apresentada na Figura 2.6, precisava ser analisada.

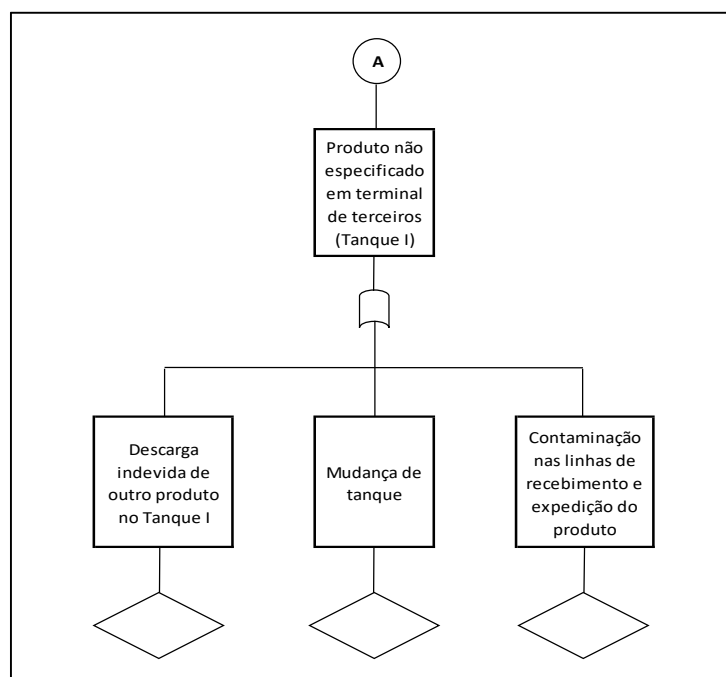


Figura 2.6 – Fluxo de análise a partir do terminal de terceiros

Baseado na análise realizada a partir da “Árvore dos Por quês”, para as diferentes hipóteses que explicassem a origem do produto fora de especificação, o fluxograma da Figura 2.4 sinalizou a partir de quais fatores a investigação deveria ser iniciada. Logo, a sequência de caracterizações se deu com origem no Tanque A, localizado na Distribuidora, considerado a variante que este havia retornado de manutenção.

2.2 Caracterização das amostras de benzeno e ácido sulfúrico

A partir da identificação da necessidade de verificação das possíveis fontes de contaminação do benzeno, foram selecionadas amostras do benzeno especificado (branco) e fora de especificação, assim como amostras do ácido sulfúrico empregado nos ensaios de determinação de cor, na etapa de certificação de qualidade do benzeno em terminal de terceiros. Atendendo ao sistema da qualidade, amostras dos lotes produzidos (amostras testemunho) são retiradas e guardadas por tempo definido, possibilitando que os lotes sejam avaliados caso o produto apresente alguma de suas propriedades fora de especificação ao longo da cadeia logística.

Amostras representativas de benzeno e ácido sulfúrico proporcionaram condições práticas para identificação da causa do problema estudado.

2.2.1 Caracterização de amostras de benzeno por: cromatografia, destilação fracionada, destilação simulada por cromatografia e cromatografia/espectrometria de massas.

Inicialmente, 1 (uma) amostra de benzeno com cor especificada (branco) e 1 (uma) amostra de benzeno com cor fora de especificação, contidas em frascos de vidro transparente de 1 000 cm³, foram coletadas para caracterização utilizando cromatógrafo (CG-FID, Cromatografia Gasosa - Flame Ionization Detector – Cromatógrafo Agilent HP-7890), visando identificar a presença de contaminantes com massa molecular superior à do benzeno.

Após a caracterização por cromatografia (CG-FID) foi realizada a destilação fracionada das 2 (duas) amostras citadas, sendo obtidas frações volumétricas representadas por 4 (quatro) cortes: 30, 30, 30 e 10% em volume final do benzeno, dentro e fora de especificação, para verificação da presença de possíveis

contaminantes, também com massa molecular superior à do benzeno. O sistema de destilação fracionada está representado na Figura 2.7.

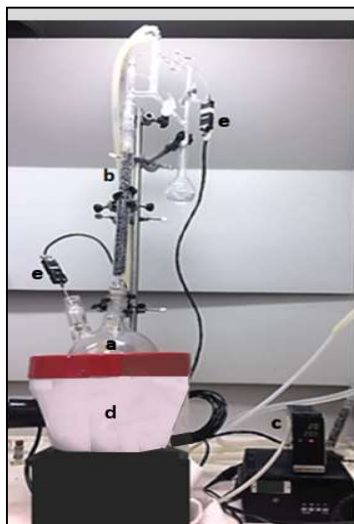


Figura 2.7 – Sistema de destilação fracionada: (a) balão de destilação de fundo chato; (b) coluna de destilação; (c) banho termostático; (d) manta de aquecimento; (e) termopares tipo J

Para a avaliação da composição dos 4 (quatro) cortes obtidos pela destilação fracionada do benzeno fora de especificação, foram utilizadas as técnicas de destilação simulada por cromatografia em Cromatógrafo Agilent HP-7890, pelo método ASTM D2887, e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Sistema CG/EM, Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas – HP-5973N) demonstrado na Figura 2.8, de forma a possibilitar a identificação e quantificação de contaminantes mais pesados presentes, em mg/kg (ppm m/m).



Figura 2.8 – Cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas: (a) e (b) espectrômetro de massas; (c) cromatógrafo; (c1) amostrador; (c2) injeção de amostra; (c3) painel de controle

2.2.2 Caracterização de amostras de H_2SO_4 por espectrometria de absorção atômica

Potencialmente, o ácido sulfúrico empregado no teste de cor do benzeno, poderia conter algum contaminante que contribuísse para a cor fora de especificação. Para confirmação dessa hipótese, 2 (duas) amostras de ácido sulfúrico de 10 cm^3 , foram analisadas.

Equipamentos, normas e procedimentos utilizados nesta etapa de caracterização do H_2SO_4 , tiveram como objetivo a quantificação de ferro (Fe), níquel (Ni), cromo (Cr) e cobre (Cu), através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com chama, sendo utilizado o equipamento da marca Agilent, modelo SpectrAA 280FS, demonstrado na Figura 2.9. A partir de soluções preparadas (ácido sulfúrico diluído), os ensaios foram realizados conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 3111-B Direct Air-acetylene Flame Method.



Figura 2.9 – Espectrômetro de Absorção Atômica com chama

2.3 Simulação das causas de contaminação de produtos aromáticos

Para determinação da cor do ácido de lavagem, propriedade pertencente à certificação de qualidade, em amostras de benzeno, tolueno e xilenos, foi empregada a Norma ASTM D848. Esses dois últimos produtos também foram avaliados, fruto da necessidade de se verificar a abrangência do problema, ou seja, se também estariam sujeitos a uma contaminação. Portanto, a Figura 2.10 apresenta um fluxograma das etapas experimentais realizadas para delimitar as condições e simular as possíveis causas de contaminação.

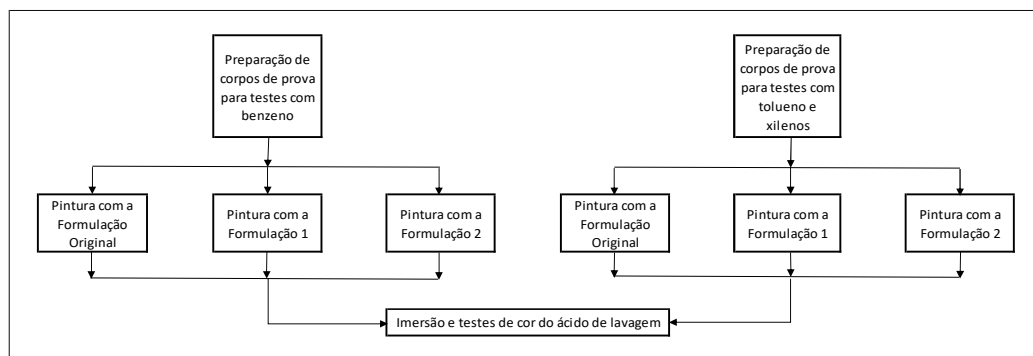


Figura 2.10 – Fluxograma contendo as etapas de simulação para identificação da possível causa de contaminação dos produtos aromáticos

Sendo a composição química da tinta epóxi aplicada no Tanque A, durante sua manutenção, um importante fator relacionado à causa de contaminação do benzeno estocado em tanques durante o seu escoamento, diferentes composições da tinta epóxi foram simuladas e em seguida experimentadas em corpos de prova padronizados, detalhados a seguir. Daqui em diante a expressão “corpos de prova” será substituída pela abreviatura “CP”.

Quanto às diferentes composições das tintas (Original, Formulação 1 e Formulação 2) citadas no fluxograma descrito na Figura 2.10, segue abaixo o seu detalhamento. As referidas tintas atendem a Norma Petrobras N2912 (Tipo II).

As tintas epóxi simuladas e experimentadas neste estudo são constituídas por COMPONENTES A e B, conforme segue:

- COMPONENTE A: resina diglicidil éter de bisfenol A, utilizada como a matriz principal do revestimento;
- COMPONENTE B: agente de cura, utilizado com a finalidade de endurecer o revestimento. Na Tabela 2.2 são apresentadas suas diferentes composições.

Tabela 2.2 – Composição dos COMPONENTES B nas tintas simuladas e experimentadas

COMPOSIÇÃO DOS COMPONENTES B	Tinta epóxi Formulação Original (40% massa - álcool furfurílico)	Tinta epóxi Formulação 1 (10% massa - álcool furfurílico)	Tinta epóxi Formulação 2 (0% massa - álcool furfurílico)
Álcool furfurílico	≥ 25% massa	≤ 10% massa	isento
Óxido de metileno, polímero com benzenoamina, hydrogenado	≥ 25% massa	isento	< 20% massa
Metileno biciclo hexanamina, 4, 4	≥ 10% massa	≥ 25% massa	> 80% massa
Ácido benzóico, 2 ácido hidroxissalicílico	≥ 5% massa	isento	isento

Na tinta epóxi Formulação Original a proporção de mistura entre o COMPONENTE A e o COMPONENTE B em volume foi 4A x 1B; em massa foi 100gA

x 19gB. Para as tintas epóxi Formulação 1 e Formulação 2, a proporção de mistura entre o COMPONENTE A e o COMPONENTE B em volume foi 5,5A x 1B; em massa foi 100gA x 12gB. O pot life (tempo de vida útil da mistura), para os 3 (três) tipos de tinta epóxi, foi igual a 45 minutos a 25°C; o tempo de cura total das 3 (três) tintas foi de 12 dias.

As variações de composição no COMPONENTE B respeitaram duas condições: o atendimento da norma N2912 (Tipo II), quanto aos testes de desempenho do revestimento; e o fato dos produtos aromáticos serem armazenados à temperatura ambiente, não sujeitando o revestimento epóxi a elevadas temperaturas.

A identificação da interação da tinta epóxi com compostos aromáticos, como expostas na Figura 2.10, são apresentadas com melhor detalhamento nos subtópicos que seguem.

2.3.1 Obtenção de CP pintados com tinta Original utilizada no Tanque A e realização do teste de cor

A partir da confirmação de componente contaminante na tinta epóxi Original (presença do álcool furfurílico no COMPONENTE B), junto ao fornecedor, foi solicitada a identificação do lote de produção desta tinta, bem como das respectivas amostras testemunho, para preparação de CP.

Na posse das amostras testemunho da tinta epóxi Formulação Original, foi solicitado ao fornecedor da tinta que produzisse CP, para imersão em amostras de benzeno isentas de cor. A produção dos CP (Figura 2.11) foi realizada a partir de placas de aço AISI 1010, com medida 2,0 cm X 2,0 cm X 0,1 cm, pintadas com a tinta epóxi Formulação Original (40% em massa de álcool furfurílico no COMPONENTE B).



Figura 2.11 – CP em aço-carbono AISI 1010 (dimensões: 2,0 cm X 2,0 cm X 0,1 cm)

As medidas dos CP respeitaram a proporção entre a área interna do tanque pintado com a tinta Formulação Original e o seu volume; este tanque é denominado Tanque A, que passou por manutenção e nova pintura.

Foram preparados 3 (três) CP conforme segue:

- pintado com a tinta Formulação Original;
- pintado com a tinta Formulação Original e limpo com o produto xilenos;
- pintado com a tinta Formulação Original e limpo com água.

Foi realizada a limpeza de 2 (dois) dos 3 (três) CP, um deles com xilenos e o outro com água, com o objetivo de remover algum contaminante superficial que pudesse interferir no teste de cor. Os CP produzidos foram imersos em amostras de 200 cm³ de benzeno P.A..

Após 30 (trinta) dias de imersão dos 3 (três) CP citados, separados em frascos de 200 cm³ de benzeno P.A., foi determinada a cor do benzeno contido nos 3 (três) frascos. Para o ensaio de determinação de cor foi utilizado o método ASTM D848, cujo procedimento experimental é demonstrado na Figura 2.12.

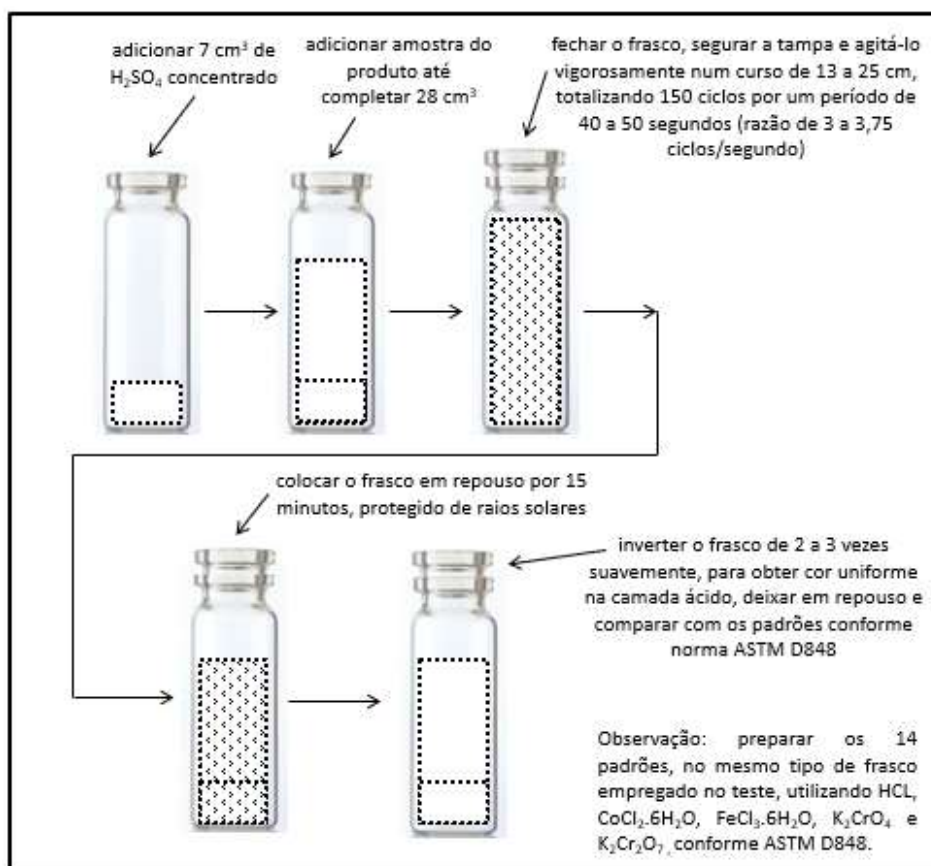


Figura 2.12 – Ensaio para determinação da cor do ácido de lavagem (ASTM D848)

Na determinação da cor do ácido de lavagem são utilizados os 14 (quatorze) padrões, conforme citado na Figura 2.12. Após submetida ao teste de cor, a amostra é comparada aos padrões apresentados na Figura 2.13.

O produto é considerado fora de especificação se apresentar cor superior a 1+; este valor significa uma tonalidade mais forte que o padrão 1 e inferior ao 2.



Figura 2.13 – Padrões de cor utilizados na determinação da cor do ácido de lavagem (ASTM D848)

2.3.2 Obtenção de CP pintados com Formulação 1 e realização do teste de cor

Utilizou-se CP preparados e pintados com a tinta epóxi Formulação 1 (10% em massa de álcool furfurílico no COMPONENTE B), produzida pelo fornecedor da tinta, para imersão em 200 cm³ de benzeno P.A..

Foram utilizados 3 (três) CP preparados, conforme segue:

- a) pintado com a tinta de Formulação 1;
- b) pintado com a tinta de Formulação 1 e limpo com o produto xilenos;
- c) pintado com a tinta de Formulação 1 e limpo com água.

Foi realizada a limpeza de 2 (dois) dos 3 (três) CP, um deles com xilenos e o outro com água, com o objetivo de remover algum contaminante superficial que pudesse interferir no teste de cor.

Após 7 (sete) dias de imersão dos 3 (três) CP citados, foi determinada a cor do benzeno seguindo a sequência experimental e norma descrita na Figura 2.12.

2.3.3 Obtenção de CP pintados com Formulação 2 e realização do teste de cor

Assim como para a tinta Formulação Original e Formulação 1, foram produzidos CP pintados com a tinta epóxi correspondente à Formulação 2, agora sem álcool furfurílico na composição do COMPONENTE B, preparada pelo fornecedor da tinta, para imersão em amostras de 200 cm³ de benzeno P.A.. Após 7 (sete) dias de

imersão de 5 (cinco) CP, foi determinada a cor do benzeno. Nesta etapa, não foi necessária a limpeza dos CP com xilenos e água, visto que estas limpezas não interferiram nos resultados dos testes de cor para as outras formulações (tintas Formulação Original e Formulação 1).

2.3.4 Obtenção de CP pintados com tinta Formulação Original, Formulação 1 e 2 e realização do teste de cor em tolueno e xilenos

Visando a possibilidade de ocorrência de contaminação em tolueno e xilenos, a simulação de tintas formuladas se estendeu a esses produtos e seguindo a mesma metodologia, os CP foram preparados e pintados com a tinta epóxi Formulação Original, Formulação 1 e Formulação 2, para imersão em amostras de 200 cm³ de tolueno e xilenos isentos de cor, produzidos em refinaria de petróleo.

Dos 6 (seis) CP preparados, 3 (três) foram pintados com cada tipo de tinta e imersos em tolueno e os outros 3 (três) também foram pintados com cada tipo de tinta e imersos em xilenos. Ficaram em imersão por 14 (quatorze) dias, com posterior determinação da cor nos 3 (três) frascos de 200 cm³ de tolueno e nos 3 (três) frascos de 200 cm³ de xilenos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo em vista a ocorrência de interação entre revestimento epóxi e benzeno, resultando na cor do ácido de lavagem fora de especificação, vale ressaltar que o revestimento Novolac indicado e empregado no Tanque A, atendeu todas as especificações requeridas pela Norma Petrobras N2912 Tipo II, conforme Tabela 3.1. Para aferição da certificação de qualidade da resina epóxi Novolac utilizada no Tanque A, são apresentados os resultados dos ensaios na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Especificações da Tinta Tipo II para aplicação interna em Tanques (N2912)

Ensaio	Requisitos		Normas a utilizar
	Mín.	Máx.	
Sólidos por massa, %	97,0	-	ISO 3251
Sólidos por volume, %	95,0	-	ISO 3233-1
Massa específica, g/cm ³	-	1,50	ASTM D1475
Consistência, UK	-	140	ASTM D562
Descaimento, µm	300	-	ABNT NBR 12103
Ponto de fulgor, °C, comp. A	100	-	ISO 3679
Ponto de fulgor, °C, comp. B	66	-	ISO 3679
Finura de Moagem, µm	-	50	ASTM D1210
Tempo de vida útil (Pot-life), min	30,0	-	ABNT NBR 15742
Tempo de secagem livre de pegajosidade, h	-	12	ASTM D1640/D1640M
Tempo de secagem à pressão, h	-	24	ASTM D1640/D1640M
Intervalo de repintura, h	-	24	ASTM D1640/D1640M

Tabela 3.2 – Certificado de qualidade da resina epóxi Novolac Tipo II utilizada no Tanque A

Ensaio	Requisitos		Resultados	Normas utilizadas (Norma equivalente)
	Mín.	Máx.		
Sólidos por massa, %	97,0	-	97,0	TIM-182 (N-1367)
Sólidos por volume, %	95,0	-	95,0	N-1358
Massa específica, g/cm ³	-	1,50	1,49	TIM-184 (ASTM D1475)
Consistência, UK	-	140	138	TIM-77 (ASTM D562)
Descaimento, µm	300	-	1050	ABNT NBR 12103 / ISO 16862
Ponto de fulgor, °C, comp. A	100	-	100	ISO 3680
Ponto de fulgor, °C, comp. B	66	-	66	ISO 3680
Finura de Moagem, µm	-	50	50	TIM-187 (ASTM D1210)
Tempo de vida útil (Pot-life), min	30,0	-	45,0	TIM-672 (ABNT NBR 15742)
Tempo de secagem livre de pegajosidade, h	-	12	12	TIM-289 (ASTM D1640)
Tempo de secagem à pressão, h	-	24	24	TIM-289 (ASTM D1640)
Intervalo de repintura, h	-	24	24	TIM-289 (ASTM D1640)
Espessura de camada seca, µm	400	500	400	TIM-1180 (ABNT NBR 10443)
Secagem completa, h	288	-	288	TIM-289 (ASTM D1640)

Embora as especificações do revestimento epóxi Novolac Tipo II tenham sido atendidas, não foi suficiente para evitar a ocorrência de contaminação do benzeno. Durante as etapas deste estudo, foram utilizadas várias técnicas atendendo as exigências de controle de qualidade da Petrobras a fim de identificar a causa da contaminação do benzeno armazenado em um tanque fabricado em aço carbono ASTM-A-283-GR C, revestido internamente com uma tinta epóxi, até então utilizada sem detecção de ocorrências de interação com o produto armazenado.

Para análise da causa da ocorrência de cor no benzeno encontrada em teste de qualidade do produto armazenado no Tanque I, inicialmente foi empregada ferramenta de análise denominada “Árvore dos Por quês”. Dentre os aspectos possíveis relacionados à causa da ocorrência, identificados pela técnica “Árvore dos Por quês”, foram apontados dois fatores a serem investigados no ramo da Árvore indicado na Figura 2.4. Foi considerada a origem do produto não especificado, o Tanque A localizado na Distribuidora. Fatores para investigação:

- Ausência de procedimento de recertificação do produto no Tanque A após retorno de manutenção;
- Ausência de avaliação das condições físicas do Tanque A, principalmente limpeza, para sua liberação após retorno de manutenção.

Para o primeiro fator, relacionado à recertificação do benzeno, foi sugerida a implantação de melhoria, a partir da instalação de um amostrador no tanque de benzeno da Distribuidora, para que o produto pudesse ser analisado após expedição pela refinaria. Mas esta melhoria em si, reconhecida e tratada, não contribuiu na identificação da causa do problema de cor no benzeno.

Já o segundo fator, relativo à falta de avaliação das condições físicas do Tanque A após retornar de manutenção, foi a principal indicação da causa na “Árvore dos Por quês”, demonstrando o ponto de partida das investigações em busca da sua relação com o novo revestimento aplicado no Tanque A. A partir deste fator, todo o estudo foi desenvolvido para que o aparecimento da cor do ácido de lavagem no benzeno fosse entendido.

3.1 Determinação da cor em amostras de benzeno dos Tanques D e E

Para identificação da causa do problema, foi dado início aos testes de cor do ácido de lavagem em amostras testemunho do benzeno dos tanques (D e E). Foram

confirmados os resultados de cor dos 7 (sete) primeiros lotes formados na refinaria, que deram origem aos 1 500 m³ de benzeno do Tanque I que seria exportado. Os testes de cor nas amostras testemunho correspondentes aos Tanques D e E, podem ser observados na Figura 3.1 (a – g). Estas figuras apresentam: à esquerda o padrão de cor 0 (zero); no centro a amostra do benzeno submetida ao teste de cor; e à direita o padrão de cor 1 (um).



(a) Tanque E



(b) Tanque D



(c) Tanque E



(d) Tanque D



(e) Tanque E



(f) Tanque D



(g) Tanque E

Figura 3.1 – Testes de cor em amostras testemunho dos Tanques D e E

A Tabela 3.3 sumariza os resultados das amostras testemunho testadas e pode-se observar que todos eles, ligados aos respectivos certificados de ensaio dos tanques da refinaria (D e E), apresentam a cor dentro da especificação (<1+). Logo, esta etapa confirma que a contaminação do benzeno não se deu: no armazenamento do benzeno nos Tanques D e E; no duto instalado entre a unidade produtora e estes tanques.

Tabela 3.3 - Resultados da cor do ácido de lavagem do benzeno

Data	Certificado Ensaio	Tanque	Característica	Método ASTM	Especificação	Resultado	Unidade
26/01/16	0222-16 G	E	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	0+	N/A
28/01/16	0248-16 G	D	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	0+	N/A
01/02/16	0279-16 G	E	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	0+	N/A
11/02/16	0376-16 G	D	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	0+	N/A
17/02/16	0432-16 G	E	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	0+	N/A
20/02/16	0452-16 G	D	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	0+	N/A
26/02/16	0517-16 G	E	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	0+	N/A
04/03/16	0584-16 G	D	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	0+	N/A
09/03/16	0644-16 G	E	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	0+	N/A

3.2 Determinação da cor em amostras de benzeno do Tanque I

Após a certificação do produto nos Tanques da refinaria (D e E), onde se verificou que o produto não apresentou alteração de cor que caracterizasse ocorrência de contaminação, o produto passou novamente por certificação de qualidade, apenas nos Tanques I e II (terminal de terceiros). Na Tabela 3.4 são demonstrados os resultados de cor do ácido de lavagem do produto, a partir de ensaios realizados em 4 (quatro) amostras do benzeno coletadas do Tanque I. Todas as amostras apresentaram resultado fora de especificação, ou seja, maior que 1+. Como pode ser claramente observado na Figura 3.2, todas as amostras testadas apresentam coloração alterada em relação à amostra de referência (branco).

Tabela 3.4 - Resultados da cor do ácido de lavagem do benzeno no Tanque I

Data	Tanque	Característica	Método ASTM	Especificação	Resultado	Unidade
14/03/16	I (Amostra 1)	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	> 2	N/A
14/03/16	I (Amostra 2)	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	> 2	N/A
14/03/16	I (Amostra 3)	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	> 2	N/A
14/03/16	I (Amostra 3 - duplicata)	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	> 2	N/A
14/03/16	I (Amostra 4)	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	> 2	N/A
14/03/16	I (Amostra 4 - duplicata)	Cor do Ácido de Lavagem	D848	1+ - máx.	> 2	N/A

**Figura 3.2 - Cor do ácido de lavagem fora de especificação (>1+) – benzeno no Tanque I**

Em decorrência dos resultados, fora de especificação, encontrados em amostras do Tanque I, apenas foi confirmado que a problemática da contaminação do benzeno se deu no intervalo de escoamento do produto entre a saída dos Tanques D e E, certificados e dentro de especificação, e os tanques localizados em terminal de terceiros, especificamente o Tanque I.

3.3 Caracterização das amostras de ácido sulfúrico e benzeno

Tendo em vista que o benzeno apresentou aspecto de contaminação em amostra do Tanque I, mais informações sobre as possíveis causas se fizeram

necessárias. Foram tomadas 2 (duas) amostras do benzeno estocado nos Tanque I (cor fora de especificação) e Tanque II (cor especificada), 1 (uma) amostra do benzeno do Tanque D (cor especificada) e 2 (duas) amostras do respectivo ácido sulfúrico empregado nos testes de cor. Desta forma, as amostras de benzeno e ácido sulfúrico foram coletadas para uma completa caracterização sobre a possível presença de contaminantes em suas composições, que possa ter levado à ocorrência de cor no produto.

3.3.1 Avaliação do ácido sulfúrico utilizado no teste cor do ácido de lavagem

Os ensaios realizados nas amostras de ácido sulfúrico empregado nos testes de cor, tiveram como objetivo identificar a presença de metais que poderiam estar contidos no próprio ácido ou no benzeno, provocando a alteração na cor do ácido de lavagem. Na Tabela 3.5, são apresentados os teores de metais identificados nas amostras de ácido sulfúrico P.A. empregado nos testes de cor, a partir da utilização da técnica de espectrometria de absorção atômica:

Tabela 3.5 - Resultados dos teores de metais em ácido sulfúrico P.A.

IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE H ₂ SO ₄	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)
1 - PAR ÁC.SULFÚRICO-BENZENO 15/03/16 Tanque I (terminal de terceiros)	2,0	<1	<1	<1
2 - PAR ÁC.SULFÚRICO-BENZENO 21/03/16 Tanque D (refinaria)	1,7	<1	<1	<1

Os resultados das concentrações de ferro, níquel, cromo e cobre nas amostras de ácido sulfúrico avaliadas, não comprovam de maneira objetiva a presença de contaminação metálica no próprio ácido ou incorporada a ele através do benzeno, a ponto de justificar o aparecimento da cor. Os metais selecionados estão presentes nas ligas de aço carbono e aço liga, que potencialmente tiveram contato com o benzeno, através das tubulações ou componentes do sistema de escoamento.

O ácido sulfúrico P.A. utilizado nos testes de cor possui uma concentração de ferro máxima de 0,2 ppm, antes da realização do ensaio. A incorporação de ferro verificada no ácido sulfúrico após o ensaio, se deve ao fluxo empregado para escoamento do benzeno, como representado na Figura 2.1, uma vez que os dutos utilizados no escoamento do produto, da refinaria até o terminal de terceiros, ao longo

de todo o seu traçado, são de aço carbono. Logo, partículas de ferro, desprendidas das paredes internas dos dutos, são incorporadas ao benzeno e verificada nos resultados de espectrometria de absorção atômica, conforme Tabela 3.5.

Ao serem realizados os testes de cor do ácido de lavagem, o ferro disperso no benzeno é incorporado ao ácido, como pode ser observado na Tabela 3.5. O resultado da concentração de ferro no ácido utilizado para determinar a cor do benzeno no Tanque D (refinaria) foi de 1,7 ppm, menor valor entre os resultados. Este fato confirma que o valor da concentração de ferro incorporado ao benzeno é resultante do desprendimento da parede interna do duto de aço-carbono e, conseqüentemente, função das distâncias percorridas pelo produto em seu escoamento, da refinaria até o tanque de terceiros.

À medida que o benzeno percorre o seu fluxo, a tendência é que a concentração de ferro aumente gradativamente. É importante destacar que este fenômeno de incorporação de pequena concentração de ferro ao benzeno, é permanente no fluxo de produção e escoamento do produto e não é suficiente para provocar alterações na cor do ácido de lavagem; caso contrário ocorreriam problemas relativos à cor constantemente, o que não se verifica na prática.

3.3.2 Caracterização das amostras de benzeno por: cromatografia, destilação fracionada, destilação simulada por cromatografia e cromatografia/espectrometria de massas

Em paralelo à investigação de contaminantes em H_2SO_4 , foram realizados ensaios em amostras de benzeno, fora e dentro da especificação, para identificação de contaminantes, através das técnicas de cromatografia (CG-FID), destilação fracionada, destilação simulada por cromatografia e cromatografia/espectrometria de massas (CG/EM), determinantes para definição da origem do problema.

Ensaio cromatográfico (CG-FID) foram realizados em 2 (duas) amostras de benzeno: 1 (uma) amostra do Tanque I, com cor fora de especificação, e 1 (uma) amostra do Tanque II, conforme citado no item 3.3. Os resultados encontrados mostram semelhança quanto à composição das 2 (duas) amostras de benzeno avaliadas, conforme Figura 3.3 (a) e (b). A partir dos resultados obtidos nesta etapa de caracterização, não foi possível concluir a origem da ocorrência de contaminação através da técnica de cromatografia (CG-FID).

30%, segundo corte de 30%, terceiro corte de 30% e último corte dos 10% finais, em volume, a partir das 2 (duas) amostras do benzeno, citadas anteriormente. Os últimos 2 (dois) cortes dos 10% em volume finais, obtidos por destilação fracionada, foram submetidos aos ensaios destilação simulada por cromatografia e cromatografia /espectrometria de massas.

Portanto, como pode ser observado na Figura 3.4, no corte correspondente aos 10% finais em volume da amostra do Tanque I (com cor fora de especificação), foi identificada a presença de composto (s) não previsto (s) no benzeno. Entre os compostos identificados está o **álcool furfurílico**. Na Figura 3.5 (a) e (b) são demonstrados os espectros de massa isolados para cada tanque e a verificação do pico que confirma a presença do álcool furfurílico, apenas no espectro do Tanque I, conforme Figura 3.5 (a), cuja concentração encontrada foi de 10 ppm (m/m).

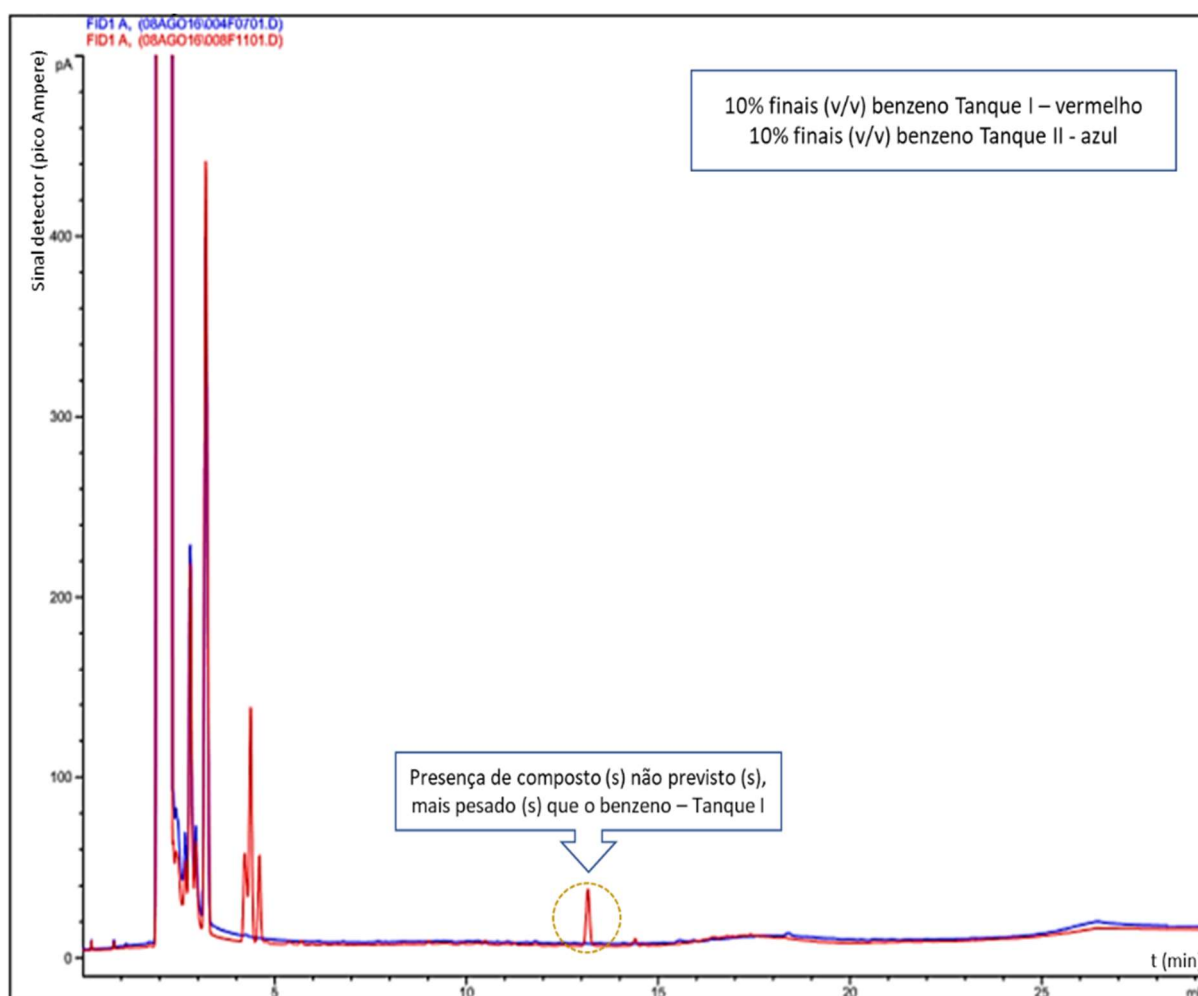
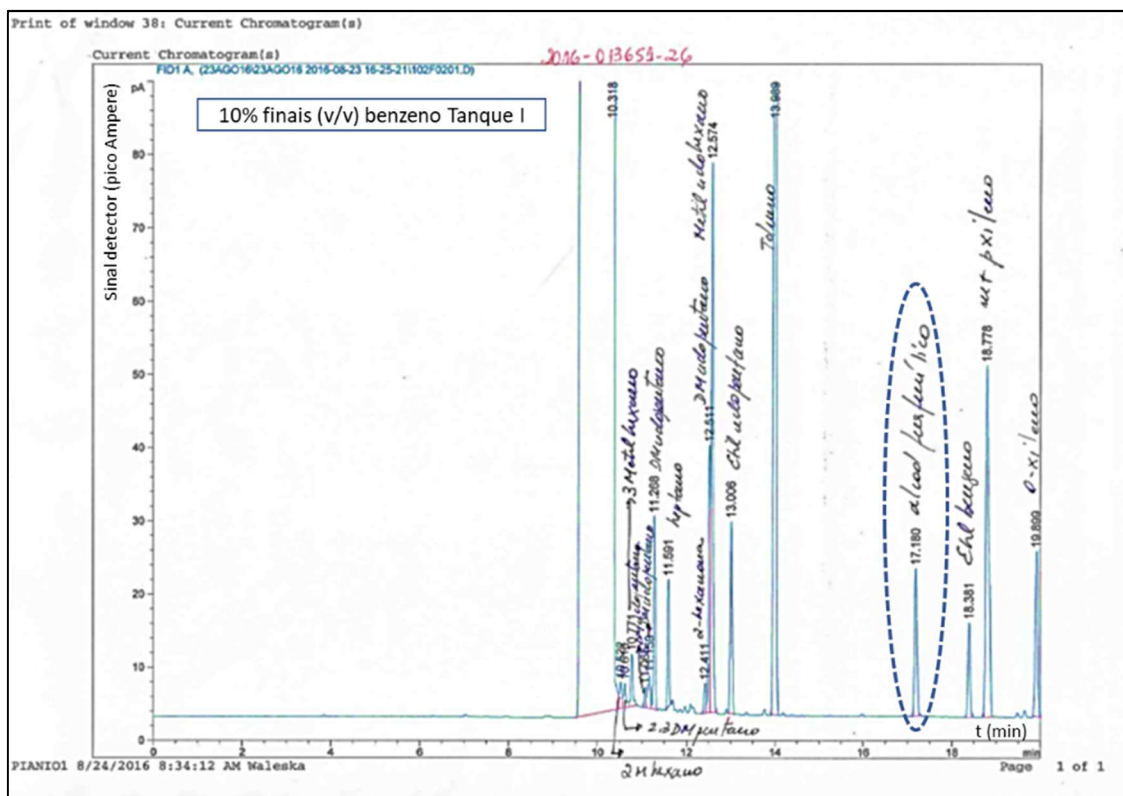
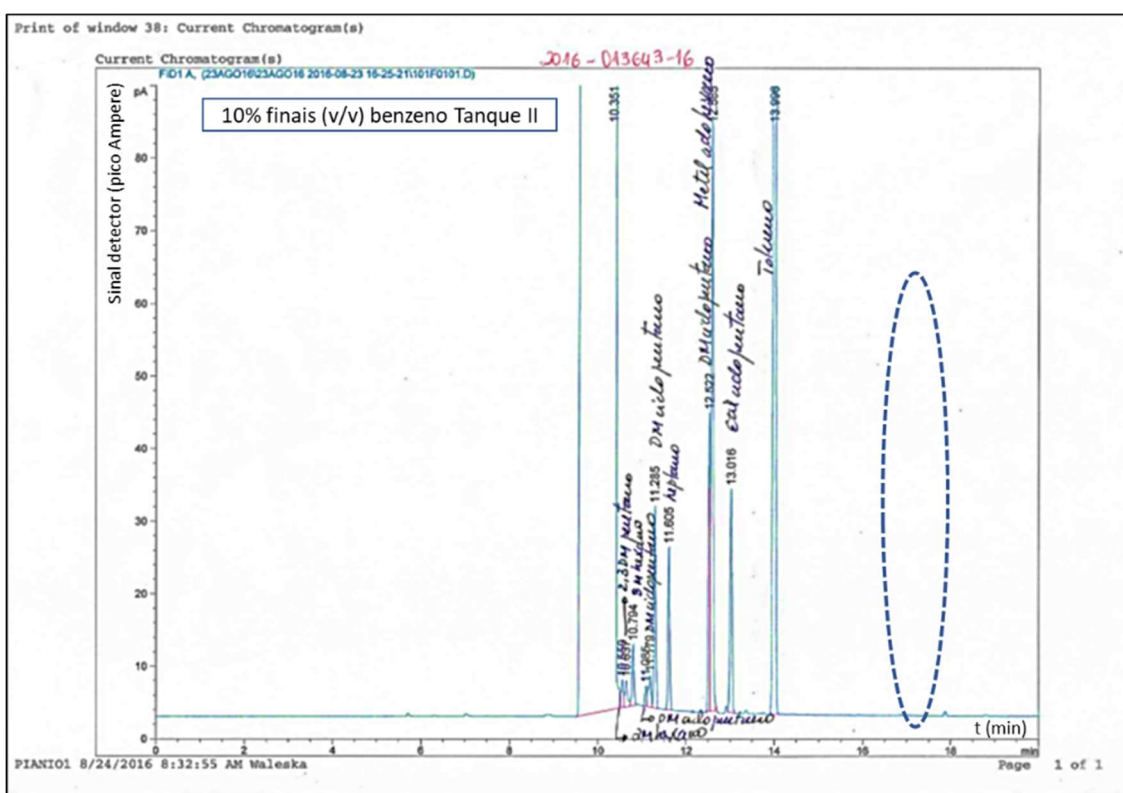


Figura 3.4 – Ensaio de destilação simulada por cromatografia, indicando a presença de composto (s) mais pesado (s) que o benzeno no corte 10% (v/v) da amostra do Tanque I



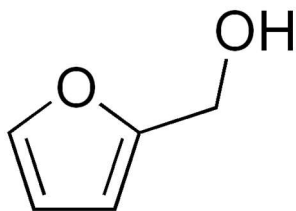
(a)



(b)

Figura 3.5 – Ensaio de cromatografia/espectrometria de massas (CG/EM):

(a) 10% (v/v) da amostra do Tanque I, indicando a presença do álcool furfurílico (tempo = 17,180 min) e (b) 10% (v/v) da amostra do Tanque II, indicando ausência do álcool furfurílico



O **álcool furfurílico**, também chamado 2-furilmetanol ou 2-furancarbinol, é um composto orgânico, contendo um grupo furano, substituído por um grupo hidroximetil. É incolor, mas se torna âmbar se armazenado por muito tempo. Se mistura com facilidade, mas é instável na água. É solúvel na maioria dos solventes orgânicos.

Em consulta aos tipos de revestimentos epóxi, foi identificado que existia a possibilidade da presença do álcool furfurílico no revestimento empregado na manutenção do Tanque A (Distribuidora) que retornou de manutenção e foi colocado em operação. Por este tanque passaram os primeiros 1 500 m³ fora de especificação quanto a cor, estocados no Tanque I localizado em terminal de terceiros. Em consulta ao fornecedor da tinta epóxi utilizada na manutenção do Tanque A, fabricada atendendo a norma Petrobras N2912 (Tipo II), foi confirmada a presença do álcool furfurílico na formulação. As tintas epóxi são constituídas pelo COMPONENTE A – Resina e pelo COMPONENTE B – Agente de Cura; o álcool furfurílico estava presente no agente de cura.

Este trabalho indicou que a solubilização, em benzeno, do álcool furfurílico contido no revestimento do Tanque A (Formulação Original), se deu de maneira mais intensa apenas nos primeiros lotes de benzeno expedidos pela refinaria para este tanque, visto que este havia retornado de manutenção. Isto se explica pelo fato de lotes subsequentes expedidos pela refinaria, e estocados no Tanque A, não terem apresentado o mesmo problema, ou seja, os primeiros lotes de benzeno da refinaria recebidos no Tanque A fizeram uma primeira remoção do álcool furfurílico na superfície do revestimento, revelando a contaminação do benzeno pela presença de cor do ácido de lavagem em terminal de terceiros, especificamente no Tanque I. Esta situação foi revelada pela ausência de cor no benzeno estocado no Tanque II; o Tanque I teve seu volume completado antes do Tanque II iniciar o recebimento do produto.

3.4 Contaminação do benzeno por álcool furfurílico

Para que a confirmação da interação do álcool furfurílico com o benzeno fosse comprovada, foram preparados CP pintados, com dimensões e especificações descritas em Material e Métodos. A discussão sobre a relação entre a área do CP e o

volume no qual ele foi imerso é detalhada a seguir. Os CP foram pintados com diferentes formulações de tinta epóxi, sendo elas: Formulação Original, Formulação 1 e Formulação 2, tendo como ponto principal destas formulações a variação da concentração do álcool furfurílico no COMPONENTE B; os CP pintados com estas três formulações foram imersos em produtos aromáticos.

3.4.1 Imersão em benzeno de CP pintados com Formulação Original

No processo de preparação e aplicação da tinta com a Formulação Original, a cura ocorreu em temperatura ambiente. Dois processos de cura podem ser usados: cura ambiente, na qual as resinas epóxi fenólicas reagem quimicamente à temperatura ambiente, ou cura aquecida, na qual o revestimento é levado a 177-205°C para acelerar as reações de cura (WELDON, 2001).

A Formulação Original é classificada como um epóxi fenólico Novolac. Este tipo de classificação permite uma grande amplitude de formulações com uma elevada resistência química e a solventes, ao calor, à corrosão e abrasão. No entanto, sua cura ao ar é relativamente lenta, apresentando alguma perda de flexibilidade e relativa fragilidade (THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY & MARINE COATINGS, 2008). A empresa Masterbond (MICHAELS, 2013) detém exclusiva base de dados sobre exposição de revestimentos, por longo período, a produtos químicos, incluindo por exemplo, produtos orgânicos, ácidos inorgânicos, álcoois, compostos clorados, hidrocarbonetos e solventes. Dentre os revestimentos utilizados com frequência, existem os orgânicos, onde se encaixa a Formulação Original. A preparação do substrato, a aplicação do primer e a realização do acabamento são fatores a serem observados na aplicação de revestimentos orgânicos, sendo inevitável a ocorrência de problemas caso não ocorra uma avaliação apropriada destes fatores e seu tratamento adequado (SHCHUKIN, et al., 2006, SORENSEN, et al., 2009, CALLE, et al., 2010 e POPOOLA, et al., 2014). Revestimentos confiáveis são rentáveis e demonstram as seguintes características: baixa penetração da umidade, resistência ao impacto, durabilidade, resistência química, boa adesão ao substrato, boa morfologia da superfície, adequado ambientalmente e flexível, além de permitirem fácil aplicação (MAKHLOUF, 2014, MATHIAZHAGAN e JOSEPH, 2011, BAGHDACHI, 2009 e CHOI, et al., 2013).

Para testar a Formulação Original (40% em massa de álcool furfurílico no COMPONENTE B), foram pintados 3 (três) CP, com cura à temperatura ambiente, e imersos em benzeno P.A. (isento de cor) por 30 dias, com o objetivo de identificar a presença de cor. Um ensaio de cor foi realizado em amostra do benzeno P.A. utilizado, para comprovação da ausência de cor. Os 3 (três) CP pintados, passaram pelas seguintes etapas: o primeiro CP foi imerso diretamente no benzeno P.A., o segundo foi limpo com xilenos e imerso em benzeno P.A. e o terceiro foi limpo com água e imerso no benzeno P.A.. Após estas etapas os testes de cor foram realizados nas amostras de benzeno; as 3 (três) apresentaram cor fora de especificação ($> 1+$). As amostras de benzeno testadas correspondem às amostras nos tubos de vidro na Figuras 3.6 (a – d).



(a) Benzeno P.A.



(b) CP em benzeno P.A.



(c) CP em benzeno P.A., após limpeza com xilenos



(d) CP em benzeno P.A., após limpeza com água

Figura 3.6 - CP pintados com Formulação Original imersos em benzeno; resultados fora de especificação (> 1+)

As limpezas dos CP, pintados com a tinta Formulação Original, com xilenos e água, foram adotadas no sentido de verificar se uma limpeza superficial do CP poderia impedir a formação de cor do ácido de lavagem, o que não ocorreu. Todos os CP pintados e imersos em benzeno, causaram a presença de cor no produto.

Quanto aos CP utilizados para simular a condição interna do tanque em aço pintado, deve existir uma analogia entre a relação da área do CP exposta/volume de benzeno utilizado em laboratório, e essa mesma relação no Tanque A, onde ocorreu o problema de cor do benzeno. Em relação ao Tanque A, é demonstrado na Figura 3.7 o comportamento da relação entre área total do revestimento epóxi exposta ao benzeno e o volume contido no Tanque A, em função da respectiva altura do tanque.

A área total de exposição de cada CP é de:

– área do CP = $(2 \times 2,0 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}) + (4 \times 2,0 \text{ cm} \times 0,1 \text{ cm}) = 8,8 \text{ cm}^2$.

Portanto, a relação empregada nas imersões dos CP foi de:

- $8,8 \text{ cm}^2 (8,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2) / 200 \text{ cm}^3 (2,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3) = 4,4 \text{ m}^{-1}$. Ou seja, uma relação superior ao maior valor das relações reais no Tanque A, demonstradas na Figura 3.7.

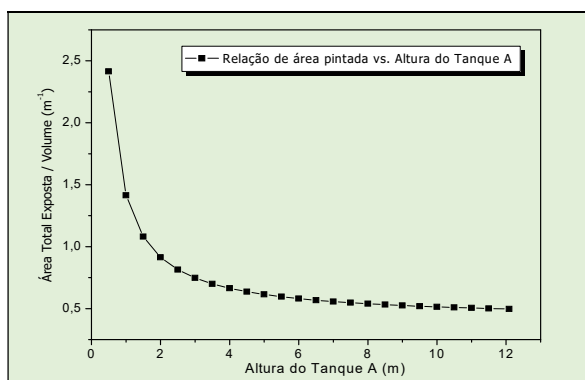


Figura 3.7 – Comportamento da relação Área Total Exposta / Volume, em função da altura do Tanque A

Esta relação de $4,4 \text{ m}^{-1}$ utilizada na imersão dos CP, significa que um possível contaminante liberado pela tinta epóxi através do CP, estará em uma concentração maior que a encontrada na situação real (tanque) no solvente aromático. Ou seja, trata-se de uma condição mais conservativa em relação a real. Assim, desenvolvida uma solução para esta condição (relação = $4,4 \text{ m}^{-1}$), serão garantidos resultados de cor adequados no Tanque A que trabalha com valores de relação máxima inferior às condições de teste com CP.

Já em relação ao Tanque B, que retornou de manutenção 2,5 anos após o retorno de manutenção do Tanque A, um volume de 200 m^3 , por exemplo, estocados neste tanque corresponde a uma altura entre 4 e 4,5 m. Este intervalo de altura corresponde a um intervalo da relação entre área total do revestimento exposta ao produto benzeno e o volume contido no tanque, de $0,77$ a $0,74 \text{ m}^{-1}$, respectivamente, demonstrado na Figura 3.8. Os testes com CP de relação $4,4 \text{ m}^{-1}$, também se traduz em uma condição mais conservativa em relação à real, no caso do Tanque B.

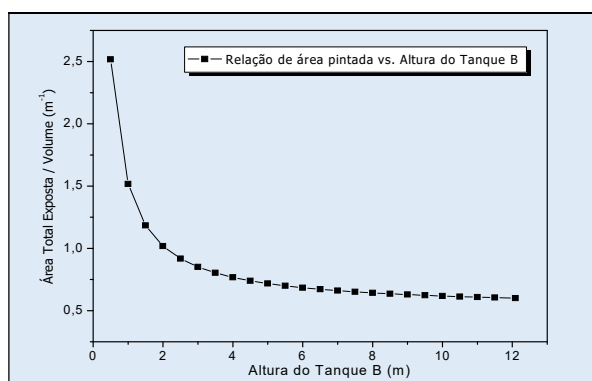


Figura 3.8 – Comportamento da relação Área Total Exposta / Volume, em função da altura do Tanque B

3.4.2 Imersão em benzeno de CP pintados com Formulação 1

Os tubos de vidro apresentados na Figura 3.9 (a – c) demonstram resultados de testes de cor, por imersão de 3 (três) CP em benzeno P.A. durante 7 dias. Estes CP receberam pintura com uma nova formulação de tinta, denominada Formulação 1: 10% em massa de álcool furfurílico no COMPONENTE B. Todos os resultados apresentaram cor fora de especificação, conforme pode ser observado na coloração dos tubos de vidro.



(a) CP em benzeno P.A.



(b) CP em benzeno P.A., após limpeza com xilenos



(c) CP em benzeno P.A., após limpeza com água

Figura 3.9 - CP pintados com Formulação 1, imersos em benzeno; resultados fora de especificação ($> 1+$)

Nas simulações realizadas com CP em laboratório utilizando a tinta Original empregada no Tanque A (item 3.4.1) e a Formulação 1, observa-se nos frascos a fase ácida mais escura nos testes realizados com CP pintados com a tinta Original. Este fato decorre da maior concentração do álcool furfurílico (40% em massa) no COMPONENTE B, contido na tinta Formulação Original em relação à Formulação 1 com apenas 10% em massa do referido álcool. Para estas duas formulações, a

liberação do álcool furfurílico nos testes promoveu a ocorrência da cor do ácido de lavagem, com resultados fora de especificação.

3.4.3 Imersão em benzeno de CP pintados com Formulação 2

Um novo conjunto de CP (5 unidades) foi preparado e submetido à imersão em benzeno para determinação da cor. Desta vez, os 5 (cinco) CP foram pintados com tinta Formulação 2, isenta de álcool furfurílico na composição química do COMPONENTE B. Os resultados de cor, após imersão dos 5 (cinco) CP durante 7 (sete) dias, são demonstrados na Figura 3.10, através dos frascos A, B, C, D e E. Todos os resultados se apresentaram dentro da especificação (<1+).

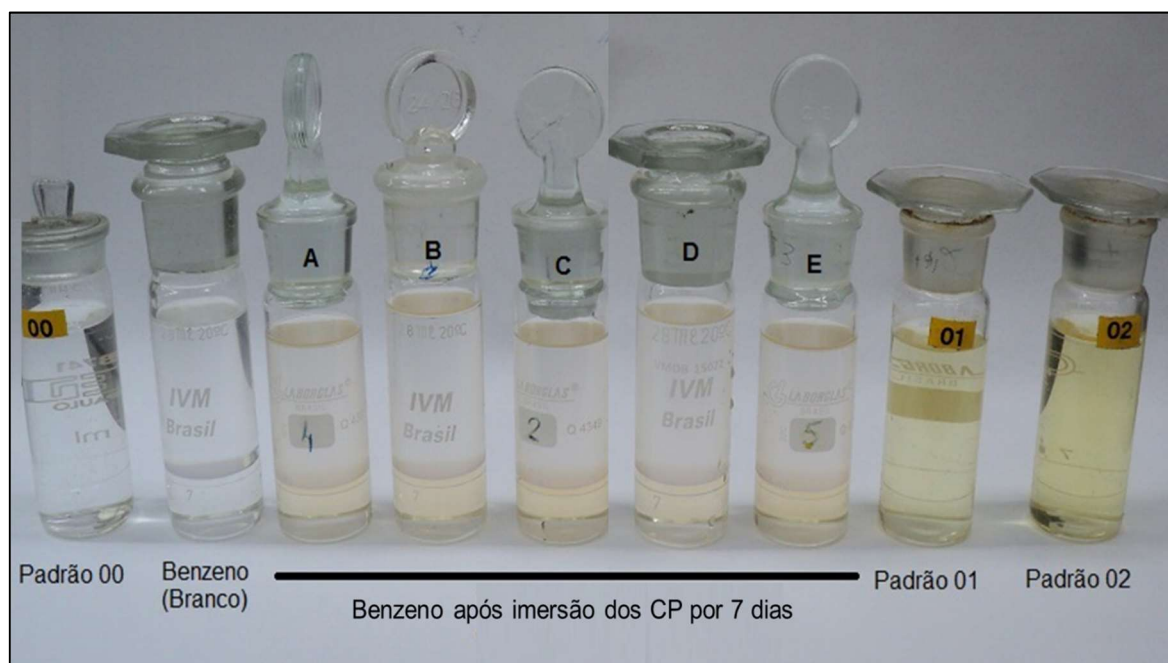


Figura 3.10 - Amostras de benzeno P.A. (branco) e de benzeno após imersão de CP com Formulação 2

Os 5 (cinco) CP imersos em benzeno apresentaram uma leve alteração de cor (cor alaranjada), porém dentro da especificação. Os resultados de cor de ácido de lavagem foram: frascos A, B e D = 0+ (X) e frascos C e E = 1 (X). A representação (X) indica uma tonalidade de cor diferente do padrão 0 (zero), mas com uma intensidade inferior ao padrão 1.

Como já foi citado, neste trabalho foi estudada a problemática da interação entre o produto aromático benzeno, armazenado em tanque denominado como

Tanque A, e seu revestimento interno. O armazenamento no Tanque A corresponde uma etapa no processo de transporte do produto da refinaria para o terminal de terceiros, como apresentado no fluxograma da Figura 2.1. A interação ocorreu após o Tanque A retornar de manutenção e ser preenchido com o produto benzeno; durante a manutenção foi aplicado um revestimento epóxi específico para armazenamento de produtos aromáticos. A contaminação do produto benzeno não se deu pela resina, correspondente ao COMPONENTE A, e sim com um composto químico (álcool furfurílico) utilizado no processo de produção do agente de cura, correspondente ao COMPONENTE B.

Contudo, para que a causa da contaminação do produto benzeno fosse encontrada, foram necessárias várias caracterizações e o estudo detalhado das etapas de transporte do produto. A possível contaminação do benzeno a partir da interação com tubulações, ou mesmo com a parede metálica dos tanques de armazenamento, precisou ser avaliada, não sendo suficiente apenas a análise partindo-se de uma contaminação por produtos químicos.

A pesquisa realizada para identificação da causa da presença de cor do ácido de lavagem no benzeno, limitou-se à identificação de uma ação de correção, qual seja, eliminar a utilização do álcool furfurílico na formulação do COMPONENTE B. Nesta pesquisa não foi avaliado o mecanismo de solubilização do referido álcool no produto aromático, bem como os possíveis impactos futuros no desempenho do revestimento, causados pela eliminação do álcool na formulação do COMPONENTE B, propondo um substituto, por exemplo. Outra limitação deste estudo está relacionada ao desenvolvimento da solução a partir de testes em laboratório, dados os elevados custos envolvidos em testes reais ou de campo, como a mobilização de um tanque de grandes dimensões e a perda de volumes expressivos de produto, caso o teste revelasse resultados indesejáveis, entre outros.

Tanto o álcool furfurílico como o álcool benzílico atuam como plastificantes na resina curada (FRANÇA, 2014). Eles ajudam nas reações de cura que ocorrem entre a resina - COMPONENTE A e substâncias do agente de cura - COMPONENTE B, à temperatura ambiente, ou seja, possibilitam maior conversão nestas reações, sem necessidade de fornecimento de calor externo. As reações ocorrem entre os grupos diglicídicos (resina) e o agente de cura, onde está presente o álcool furfurílico.

O álcool furfurílico também atua com a função de manter a viscosidade da mistura (resina + agente de cura) em níveis baixos, para facilitar a reação. Na

Formulação 2, sem a presença de álcool furfurílico na composição do COMPONENTE B, a reatividade entre a resina e o agente de cura, foi específica e eficiente de forma a manter o desempenho do revestimento.

Anteriormente à utilização da Formulação 2 na preparação dos CP, dispunha-se dos resultados dos ensaios para certificação deste revestimento. Dentre os ensaios, foi realizado o da Célula Atlas na película seca do epóxi, com resultados aprovados. Este ensaio faz parte da N2912; 50% da área da célula revestida são imersos em solução salina e os outros 50% da área são submetidos a uma fase vapor ácida, onde normalmente ocorre a agressão ao substrato, a partir da penetração do meio ácido através do filme epóxi até chegar no metal.

A função plastificante do álcool furfurílico também contribui para o desempenho das propriedades mecânicas, avaliadas pelos ensaios de tração, por exemplo, realizados na película epóxi antes e após o ensaio Célula Atlas. O teste de tração da película do revestimento epóxi (Formulação 2) foi aprovado, dentre outros ensaios exigidos pela N2912. Outros requisitos de desempenho para a Formulação 2, proposta para substituir a Formulação Original, também foram alcançados a partir do atendimento às especificações indicadas na Tabela 3.1.

O fato de os hidrocarbonetos aromáticos possuírem alto poder de solvência, requer a utilização de um sistema de revestimento adequado. Neste trabalho o sistema de revestimento foi definido pela Norma Petrobras N2913, aplicada nacionalmente. No entanto, não foram encontrados na literatura trabalhos desenvolvidos com revestimentos epóxi que apresentassem ocorrência de cor do ácido de lavagem no benzeno causada pela presença de álcool furfurílico no COMPONENTE B do revestimento, objeto deste estudo. Este fato justifica a ausência de citação de referências neste capítulo.

3.4.4 Amostras de benzeno contendo álcool furfurílico

O produto benzeno, isento de cor, foi utilizado na preparação de 2 (duas) amostras contendo álcool furfurílico, para determinação da cor do ácido de lavagem. Os resultados de cor são apresentados na Figura 3.11. Os testes foram realizados como forma de verificação da influência da presença do álcool furfurílico na cor do produto benzeno. Uma amostra de álcool furfurílico puro foi utilizada para dosá-lo nas duas amostras de benzeno, nas concentrações de 10 ppm (m/m), mesma

concentração encontrada no corte de 10% em volume final, obtido no ensaio de destilação fracionada a partir da amostra fora de especificação do Tanque I, e uma concentração de 50 ppm (m/m), 5 vezes superior, apenas para teste.

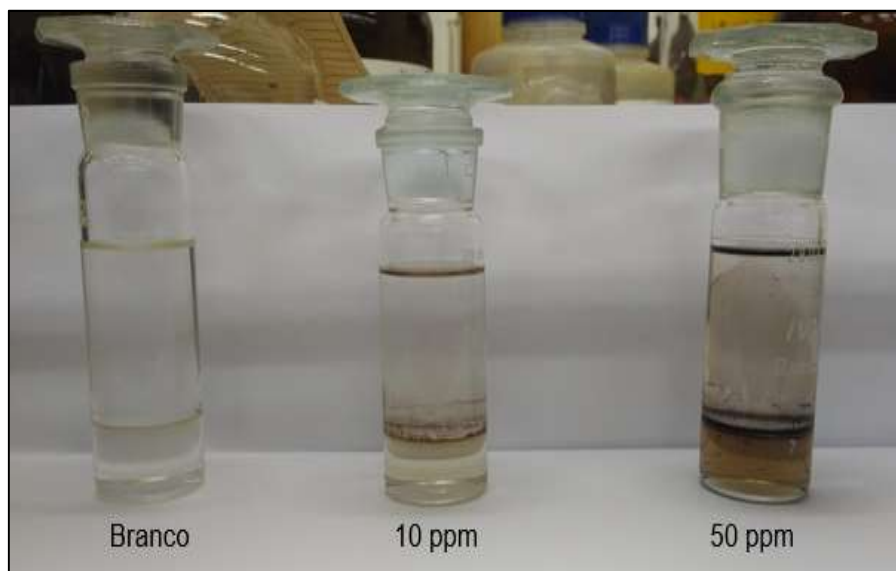


Figura 3.11 – Cor do ácido de lavagem em amostras produzidas com álcool furfurílico

Os resultados de cor ilustrados na Figura 3.11 demonstram a ocorrência de cor para as amostras expostas a presença de álcool furfurílico, observando-se a coloração mais intensa para a amostra com maior concentração, 50 ppm (m/m) de álcool furfurílico. Contudo, ambas amostras classificam o benzeno como fora de especificação para teste de cor do ácido de lavagem, ou seja, acima do valor máximo de 1+. Desta forma, confirmando, novamente, que o benzeno não atende ao padrão de cor na presença de álcool furfurílico nas condições de teste.

3.4.5 Imersão em tolueno e xilenos de CP pintados com Formulações: Original, 1 e 2

Além dos resultados obtidos para a Formulação Original, Formulação 1 e Formulação 2, das tintas epóxi utilizadas em CP para imersão em benzeno, foram também produzidos 6 (seis) CP pintados com as 3 (três) formulações citadas, para imersão em tolueno e xilenos isentos de cor durante 14 (quatorze) dias. O objetivo foi identificar se estes solventes também poderiam extrair algum componente das 3 (três) diferentes formulações epóxi, provocando alterações na cor do ácido de lavagem. Os

resultados podem ser verificados na Figura 3.12; as amostras de tolueno estão numeradas de 1 a 3 e as amostras de xilenos de 4 a 6.

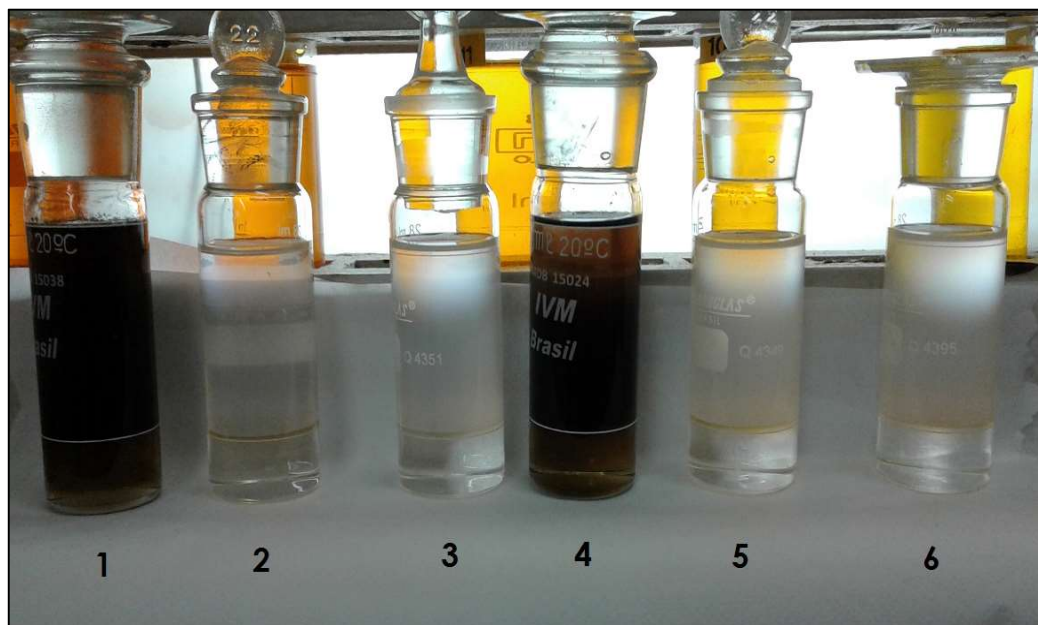


Figura 3.12 - Teste de cor após imersão de CP em: tolueno (1, 2, 3) e xilenos (4, 5, 6)

As amostras de tolueno (1 a 3) e xilenos (4 a 6) foram assim preparadas:

- amostras 1 e 4: imersão de CP pintados com a tinta Formulação Original;
- amostras 2 e 5: imersão de CP pintados com a tinta Formulação 1;
- amostras 3 e 6: imersão de CP pintados com a tinta Formulação 2.

Os resultados obtidos foram os seguintes:

- amostras 1 e 4: cor fora da especificação ($>1+$);
- amostras 2 e 5: cor 0 (X) - especificada ($<1+$);
- amostras 3 e 6: cor 0 (X) - especificada ($<1+$).

Observando que (X) representa uma tonalidade de cor diferente do padrão 0 (zero), mas com intensidade de tonalidade inferior ao padrão 1.

Assim sendo, a mesma metodologia adotada para o benzeno foi aplicada para identificação da presença de cor em tolueno e xilenos. Foi identificada ocorrência de cor apenas para concentração de 40% em massa de álcool furfurílico no COMPONENTE B, correspondente à tinta Formulação Original.

Considerando que o poder de solvência dos tolueno e xilenos não foi suficiente para solubilizar o álcool furfurílico, quando sua concentração no

COMPONENTE B era de 10% em massa na Formulação 1, não foi detectada a presença de cor (Figura 3.12).

Portanto, a abrangência dada aos produtos aromáticos (tolueno e xilenos) foi muito importante, pois a partir dos resultados de simulação de amostras de aço-carbono pintadas com a Formulação Original e as novas Formulações (1 e 2) e posterior imersão destas no grupo de produtos aromáticos, a cor pôde ser determinada. Assim, este estudo contribui para a literatura com uma gama de informações acerca de ocorrência de cor a partir da interação entre uma classe de resina epóxi aplicada em tanques de armazenamento e os produtos aromáticos. Desta forma, ações de prevenção também poderão ser tomadas na escolha dos revestimentos internos de tanques que armazenam estes produtos.

Logo, a disseminação deste conhecimento trará contribuição para as diversas empresas que atuam na produção de produtos aromáticos e de revestimentos epóxi, de forma a se anteciparem a possíveis problemas, evitando assim o desperdício de recursos e de tempo envolvidos na correção de desvios desta natureza.

3.5 Implementação da Formulação 2

Após dois anos e seis meses da implementação da Formulação Original no Tanque A, o segundo tanque da Distribuidora (Tanque B) sofreu manutenção e foi pintado internamente com a Formulação 2. Após retornar à operação, o Tanque B recebeu da refinaria um lote de benzeno especificado quanto à cor (resultado: 0+). Posteriormente ao recebimento deste lote, o benzeno foi amostrado no Tanque B após 1 dia, 14 dias e 107 dias de armazenamento. Todos os testes de cor realizados classificaram o produto como dentro da especificação: 0+ (após 1 dia), 1- (após 14 dias) e 0+ (após 107 dias); os resultados dos testes podem ser observados a partir da Figura 3.13 (a), (b) e (c), respectivamente. As amostras de benzeno estão no centro das figuras; à esquerda temos o padrão de cor 0 (zero) e à direita o padrão 1.



(a) amostra do Tanque B, coletada após 1 dia de contato



(b) amostra do Tanque B, coletada após 14 dias de contato



(c) amostra do Tanque B, coletada após 107 dias de contato

Figura 3.13 – Amostras do Tanque B para avaliação do teste de cor

Uma precaução adicional foi tomada no retorno do Tanque B de manutenção. Foi realizada a limpeza do novo revestimento epóxi (Formulação 2), com um desengraxante neutro, removido com água limpa sob pressão (700 a 3 000 psi), a uma distância de 15 a 30 cm da superfície do revestimento, e uma última limpeza apenas com água limpa sob pressão, de forma a evitar a presença de resíduos que viessem a entrar em contato com o benzeno. A decisão por esta limpeza, se deu após a identificação da Formulação 2 como a solução para evitar novas ocorrências de cor.

Os tempos de contato entre o benzeno e a tinta epóxi no Tanque B, de 24 horas (1 dia), 336 horas (14 dias) e 2568 horas (107 dias), foram mais conservativos em relação aos praticados em situação normal de operação. Ou seja, o produto

recebido no Tanque B da Distribuidora, proveniente da refinaria, fica normalmente estocado por menos de 24 horas até sua expedição para carregamento rodoviário (caminhões). O maior tempo de contato do benzeno com o revestimento, indica, também, maior tempo para extração de algum componente presente na tinta, que poderia interferir na cor.

A partir da realização deste trabalho foi possível eliminar a possibilidade de novas ocorrências semelhantes.

3.6 Informações adicionais

Durante a manutenção do Tanque A, antes do problema de cor ocorrer, a superfície interna recebeu jato de areia para remoção de sujeira, óxidos e preparação da superfície a ser pintada. O tanque foi pintado internamente com tinta epóxi Formulação Original contendo 40% em massa de álcool furfurílico no COMPONENTE B e depois passou por teste hidrostático, ou seja, foi totalmente preenchido com água, verificado quanto à presença de vazamentos em sua estrutura e conexões, esvaziado, seco e posteriormente liberado para receber o produto benzeno proveniente da refinaria.

Não houve inspeção interna do Tanque A por parte da Distribuidora, por não existir histórico deste tipo de ocorrência. Adicionalmente, não foi realizada amostragem, nem certificação do produto após o primeiro recebimento neste tanque, por não ser usual. Para transferência do produto da Distribuidora até o terminal de terceiros, foram utilizados 3 (três) caminhões tanque cativos, ou seja, eles não transportaram outro tipo de produto nos momentos em que não operavam com benzeno.

A importância de se identificar a causa da ocorrência de cor, para evitar a reincidência do problema foi imperativa. Tanques, dutos e transporte rodoviário empregados para movimentar o benzeno, conforme apresentado no fluxo da Figura 2.1, são cativos, mas a única possibilidade de identificação do álcool furfurílico, residia na verificação da composição do sistema de revestimento dos tanques. Nos dutos (construídos em aço-carbono) e tanques dos caminhões (aço-inox) não foram aplicados revestimentos epóxi internamente.

Este assunto suscitou muitas dúvidas, despertando o interesse e a necessidade relativos ao conhecimento sobre o que de fato poderia ter ocorrido,

levando um grupo de técnicos a cooperar e dar todo o suporte necessário durante a investigação da causa, sem o qual não teria sido possível alcançar o objetivo deste estudo.

O compartilhamento deste conhecimento com empresas envolvidas em toda a cadeia produtiva do benzeno, será de grande valia na manutenção da preservação das instalações, sem comprometer os compromissos de venda dos produtos aromáticos com a qualidade requerida.

4 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

4.1 Conclusões

Mediante embasamento teórico da literatura, específicos para a temática, e baseado nos resultados experimentais obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho de dissertação, podem ser extraídas as seguintes conclusões:

1. Visando um direcionamento a seguir na investigação das possíveis causas de contaminações do produto benzeno, realizou-se uma seleção dos aspectos envolvidos com a logística empregada no escoamento do produto da refinaria até o terminal de terceiros, através da metodologia “Árvore dos Por quês”, pela qual se identificou aspectos importantes que direcionaram a investigação. Portanto, a metodologia indicou o ponto de partida das investigações para se chegar à causa, como sendo a falta de avaliação das condições do Tanque A após retornar de manutenção e ser colocado diretamente em operação. A partir deste ponto, todo o estudo foi desenvolvido para que o aparecimento da cor do ácido de lavagem no benzeno fosse explicado;
2. Amostras testemunho do benzeno dos tanques da refinaria (D e E) e amostras do tanque de terceiros (I) foram testadas para certificação da cor do ácido de lavagem. Os resultados confirmaram que a problemática da contaminação do benzeno se deu no intervalo de escoamento do produto entre os Tanques D e E, certificados dentro da especificação, e os Tanques (I e II), com produto fora de especificação no Tanque I. Contudo, esta constatação não foi conclusiva na definição da causa que levou à ocorrência;
3. A partir da caracterização do benzeno, fora de especificação, por técnicas de destilação fracionada, destilação simulada por cromatografia e cromatografia /espectrometria de massas foi possível identificar a presença de compostos adicionais não previstos no produto, como o álcool furfurílico, cuja concentração encontrada foi de 10 ppm (m/m). Em consulta ao fornecedor da tinta epóxi utilizada na manutenção do Tanque A, foi confirmada a presença do álcool furfurílico na formulação;

4. A confirmação da contaminação do benzeno por álcool furfurílico, presente na composição da tinta epóxi utilizada na pintura interna do Tanque A durante a manutenção, se deu por simulação de tintas com diferentes concentrações do álcool furfurílico no COMPONENTE B: Formulação Original (40% m/m), Formulação 1 (10% m/m) e Formulação 2 (isenta). Os corpos de prova ao serem pintados e expostos ao benzeno, apresentaram para duas formulações (Formulação Original e Formulação 1) a liberação do álcool furfurílico nos testes, provocando a ocorrência da cor do ácido de lavagem, classificando o benzeno como fora de especificação. Para a Formulação 2, os resultados classificaram o benzeno como dentro de especificação;

5. Os resultados obtidos para a Formulação 2, mostraram que a ausência do álcool furfurílico no COMPONENTE B empregado na cura do revestimento, qualifica o tanque revestido com esta formulação para armazenamento do benzeno. O referido álcool não foi substituído na formulação do COMPONENTE B. No entanto, o revestimento correspondente à Formulação 2 foi aprovado para uso a partir dos resultados dos testes previstos na Norma Petrobras N2912;

6. Visando abranger outros compostos aromáticos, quanto à verificação de contaminação por álcool furfurílico, a mesma metodologia adotada para o benzeno foi aplicada para identificação da presença de cor para tolueno e xilenos, sendo encontrada ocorrência de cor apenas para concentração de 40% em massa de álcool furfurílico no COMPONENTE B, Formulação Original. Considerando o poder de solvência do tolueno e dos xilenos, os mesmos não foram suficientes para solubilizar o álcool furfurílico para concentração de 10% em massa na Formulação 1; desta forma, não foi detectada a presença de cor. Assim como não foi encontrada cor fora de especificação para a Formulação 2;

7. Nesta investigação constatou-se que o poder de solvência do benzeno é maior que o do tolueno e xilenos. Contudo, há de se tratar este assunto com a mesma preocupação para estes solventes aromáticos, em função dos resultados. Conclui-se, ainda, que com a problemática solucionada pela adequação da nova formulação de tinta epóxi, os efeitos provocados pela ocorrência de cor no benzeno são eliminados e prevenidos nos casos dos produtos tolueno e xilenos;

8. Após a ocorrência de cor estudada neste trabalho, o Tanque A continuou operando sem reincidência de ocorrência de cor, indicando que a contaminação ocorreu apenas nos primeiros lotes recebidos da refinaria. O segundo tanque de armazenamento da distribuidora (Tanque B), após dois anos e seis meses da ocorrência de cor no benzeno no Tanque A, passou por manutenção e recebeu o revestimento com a Formulação 2 e foi colocado em operação. O lote de benzeno recebido foi amostrado no Tanque B após 1 dia, 14 dias e 107 dias de armazenamento. Todos os testes de cor realizados classificaram o produto como dentro da especificação: 0+ (após 1 dia), 1- (após 14 dias) e 0+ (após 107 dias).

4.2 Sugestões para trabalhos futuros

Tendo como base as análises teóricas e experimentais desenvolvidas neste trabalho, são sugeridas as seguintes abordagens de pesquisa para realização de trabalhos futuros:

- a) Aprofundar o mecanismo de solubilidade do álcool furfurílico em benzeno, dado que a contaminação ocorreu apenas nos primeiros lotes recebidos no Tanque A da Distribuidora e depois não mais se revelou; não foi possível concluir que todo o álcool foi extraído do revestimento, em função da densidade reticular do epóxi que possui um elevado potencial de retenção;
- b) Investigar a possibilidade de interação de outros produtos derivados da indústria do petróleo, que também possuem aromáticos em sua composição, com os revestimentos epóxi Tipo II especificados pela N2912;
- c) Desenvolver formulações alternativas de revestimentos epóxi que terão contato com produtos aromáticos, de maneira a preservar o desempenho do revestimento e o substrato no qual foi aplicado;
- d) Estudar técnicas de identificação de possíveis contaminantes no produto armazenado em tanque, visando o seu mapeamento e compartilhamento entre produtores de revestimentos e seus clientes, como indicação de possíveis soluções de problemas, de forma a abreviar o tempo de identificação do problema e sua

solução, sem comprometer a preservação dos substratos e o uso/comercialização dos produtos armazenados;

e) Investigar o mecanismo de formação de composto de ferro, provavelmente óxido férrico, que é incorporado ao benzeno durante seu transporte, identificado através do H_2SO_4 empregado no teste de cor do ácido de lavagem. As partículas de ferro são invisíveis a olho nu (menor que 1 000 nm) e derivadas do sistema de dutos (aço-carbono) empregado no transporte do produto.

5 VERSÃO COMPACTA

Adequação de Revestimento Interno de Tanques para Armazenamento de Produtos Aromáticos

Ulysses Ramos¹, Emmanuelle Sá Freitas Feitosa^{1,2}

¹UNISANTA- Universidade Santa Cecília – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEMec - Rua Oswaldo Cruz, 288, Boqueirão, Santos-SP, CEP- 11045-000.

²UNIFESP - Universidade Federal de São Paulo

Email: ulysses.ramos@uol.com.br

Resumo: Tanques são revestidos internamente e utilizados para o armazenamento de diversos produtos. O objetivo deste trabalho foi identificar a causa da interação entre revestimento epóxi e produtos aromáticos, a partir de ensaio de cor do ácido de lavagem, de forma a adequar o revestimento utilizado no armazenamento destes produtos. Foi adotada a preparação de corpos de prova com diferentes lotes de revestimento, como forma de simular o contato com produtos aromáticos, para determinação de sua cor. Os resultados demonstraram, por simulação e por ensaios experimentais, como evitar a ocorrência de cor nos aromáticos, causada pela presença de álcool furfurílico na formulação da tinta epóxi utilizada em revestimentos internos de tanques. Conclui-se que o revestimento deve ser formulado de maneira apropriada, de forma a impedir a ocorrência do problema.

Palavras-chave: resina epóxi; revestimento; derivados de petróleo; produtos aromáticos; álcool furfurílico.

Suitability of Internal Tank Coatings for Aromatic Hydrocarbons Storage

Abstract: Tanks are internally coated and used for the storage of various products. The objective of this work was to identify the cause of interaction between coatings and aromatic hydrocarbons, detected by acid wash color test, in order to adjust the coating used in the storage of these products. For the investigation, test specimens with different coatings formulations were prepared to simulate the contact by means of immersion in aromatic hydrocarbons, whereby the color test is done to certify these products. The results had demonstrated, by means of simulation and experimental tests, in what way to avoid the occurrence of color in the aromatics. The color was caused by the presence of furfuryl alcohol in the epoxy formulation used in internal coating of tanks. As a conclusion, the coating should be formulated appropriately to prevent the occurrence of this problem.

Keywords: epoxy resin; coating; petroleum products; aromatics hydrocarbons; furfuryl alcohol.

Introdução

Tanques de armazenamento de derivados de petróleo empregados em refinarias, bases de distribuição, terminais terrestres e marítimos no Brasil, utilizam revestimentos específicos definidos em normas nacionais. Dentre elas temos a norma Petrobras N2913 para Revestimentos anticorrosivos para tanque, esfera e cilindro de armazenamento [1], a qual define que os revestimentos para proteção contra corrosão devem ser aplicados, interna e externamente aos tanques, esferas e cilindros em instalações terrestres. Para solventes aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) a N2913 indica o emprego da N2912 Tinta Epóxi “Novolac” (Tipo II, sem solventes, de cura à temperatura ambiente) [2], que estabelece os parâmetros de qualidade do revestimento e seus respectivos limites. Os produtores de tinta epóxi nacionais adotam estas duas normas principais (N2913 e a N2912).

Neste estudo é apresentada uma ocorrência, e respectiva análise, relacionada à necessidade de adequação de um revestimento, segundo a N2912 Tipo II, quando em contato com solventes aromáticos, identificada a partir da propriedade de cor do ácido de lavagem (ASTM D848) [3], a qual faz parte dos requisitos de qualidade destes produtos.

Objetivo

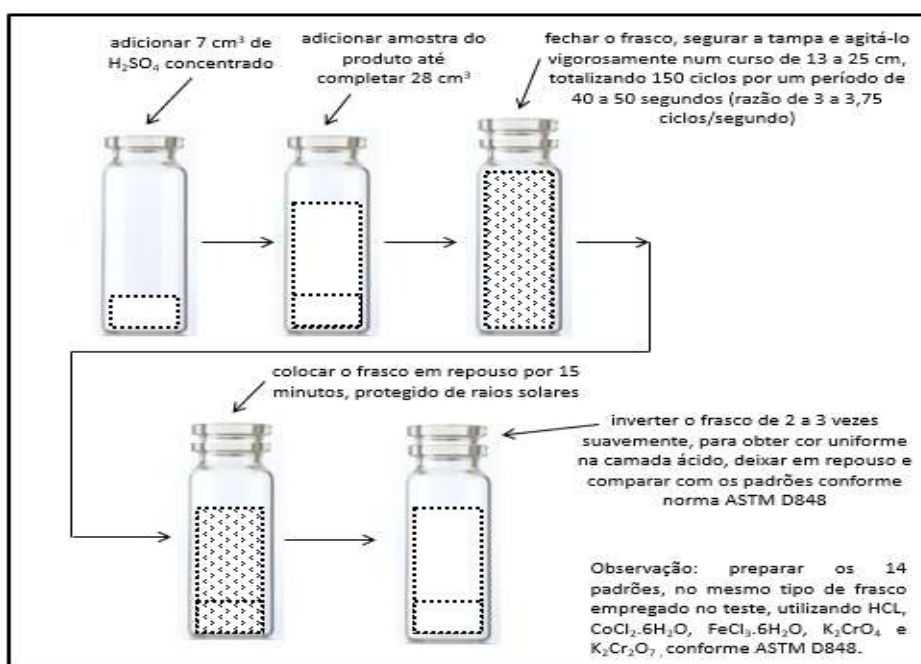
Investigar as causas da ocorrência de cor em produtos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) armazenados em tanques de aço revestidos internamente por resina epóxi, detectada através do teste de certificação de cor do ácido de lavagem, e adequar o revestimento interno de tanques para utilização na armazenagem destes produtos.

Material e métodos

Para o trabalho experimental, visando investigar a causa de ocorrência de cor do ácido de lavagem no produto benzeno armazenado em tanques revestidos internamente por tinta epóxi, foram utilizados corpos de prova com dimensões 2,0 cm X 2,0 cm, com espessura de 0,1 cm, em aço-carbono. As amostras de aço foram pintadas com três formulações de tinta (Formulação Original - 40% m/m, Formulação 1 – 10% m/m e Formulação 2 – isenta, de álcool furfurílico no componente B, que é o agente de cura da tinta), Figura 1(a). Posteriormente, as amostras foram imersas em produtos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) para simular a exposição real que o revestimento de um tanque sofre ao ter contato com o solvente aromático; a verificação da interação foi realizada mediante testes de cor do ácido de lavagem, segundo procedimento detalhado na Figura 1(b).



(a)



(b)

Figura 1- Corpos de prova em aço pintados (a) e etapas do ensaio de cor do ácido de lavagem (b)

A determinação do agente causador da cor, derivada da interação entre o revestimento interno de tanques e os aromáticos, foi possível através de caracterizações realizadas por: cromatografia gasosa, destilação do benzeno em frações (30, 30, 30 e 10% v/v finais), destilação simulada por cromatografia, cromatografia/espectrometria de massas, espectrometria de absorção atômica e amostras de benzeno com álcool furfurílico.

Resultados

Uma amostra do benzeno com a cor fora de especificação foi analisada em busca da identificação de possíveis contaminantes. Pelo ensaio de cromatografia gasosa, a presença de contaminantes não se confirmou. Contudo, os últimos 10% em volume do corte de destilação obtido da mesma amostra, submetidos à espectrometria de massas, acusou a presença do álcool

furfurílico (10 ppm em massa). A presença do álcool furfurílico no componente B, foi confirmada junto ao fabricante da tinta aplicada no interior do tanque. Então, corpos de prova foram preparados e expostos ao benzeno para determinação da cor, conforme Tabela 1.

A presença do álcool furfurílico como contaminante precisava ser confirmada. Para tanto, foram produzidas amostras de benzeno, contendo 10 e 50 ppm (m/m) deste álcool; os resultados de cor obtidos foram superiores a 1 (fora de especificação).

Tabela 1 – Cor em amostras de benzeno, após exposição de tintas contendo álcool furfurílico

AMOSTRAS DE BENZENO	COR (ASTM D848)
Branco (in natura)	<1
Exposição corpo de prova pintado com Formulação Original (40% m/m alc. furfurílico no comp. B)	>1
Exposição corpo de prova, limpo com xilenos, pintado com Formulação Original (40% m/m alc. furfurílico no comp. B)	>1
Exposição corpo de prova, limpo com água, pintado com Formulação Original (40% m/m alc. furfurílico no comp. B)	>1
Exposição corpo de prova pintado com Formulação 1 (10% m/m alc. furfurílico no comp. B)	>1
Exposição corpo de prova, limpo com xilenos, pintado com Formulação 1 (10% m/m alc. furfurílico no comp. B)	>1
Exposição corpo de prova, limpo com água, pintado com Formulação 1 (10% m/m alc. furfurílico no comp. B)	>1

Preparou-se cinco corpos de prova com tinta Formulação 2, isenta de álcool furfurílico, para obtenção de novos dados. Na Figura 2 são apresentados os resultados de cor após exposição ao benzeno (a letra X significa tonalidade diferente dos padrões de cor 1 e 2), todos especificados (< 1).

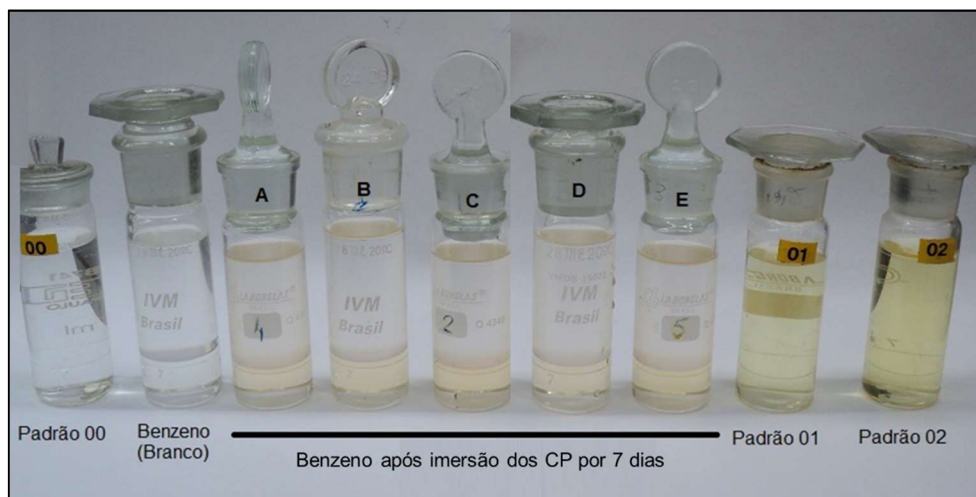


Figura 2 – Amostras A, B e D com cor 0+ (X) e as C e E com cor 1 (X)

Foi realizada abrangência do efeito de exposição dos corpos de prova a outros produtos aromáticos, a partir de testes de cor com tolueno e xilenos, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Cor do tolueno e xilenos, após exposição de tintas com e sem álcool furfurílico

AMOSTRAS	COR (ASTM D848)
Tolueno (exposição de corpo de prova pintado com Formulação Original - 40% m/m ál. furfurílico no comp. B)	Cor fora da escala (não especificada)
Tolueno (exposição de corpo de prova pintado com Formulação 1 - 10% m/m ál. furfurílico no comp. B)	0 (X)
Tolueno (exposição de corpo de prova pintado com Formulação 2 - isenta de ál. furfurílico no comp. B)	0 (X)
Xilenos (exposição de corpo de prova pintado com Formulação Original - 40% m/m ál. furfurílico no comp. B)	Cor fora da escala (não especificada)
Xilenos (exposição de corpo de prova pintado com Formulação 1 - 10% m/m ál. furfurílico no comp. B)	0 (X)
Xilenos (exposição de corpo de prova pintado com Formulação 2 - isenta de ál. furfurílico no comp. B)	0 (X)

Após a conclusão de todos os testes em laboratório e obtenção dos resultados, um tanque retornou de manutenção com a solução implementada (utilização da tinta Formulação 2 no interior do tanque, isenta do álcool furfurílico). Este tanque recebeu benzeno especificado quanto à cor (resultado: 0+); na sequência, ele foi amostrado após 1 dia, 14 dias e 107 dias de armazenamento. Os resultados de cor obtidos estavam especificados.

Discussão

O ensaio de cor (ASTM D848) [3] identifica qualitativamente impurezas presentes.

Os aromáticos são incolores, mas caso apresentem cor, há indicação de: (a) problemas na produção; (b) contaminação no armazenamento e/ou distribuição (ex.: olefinas, ferrugem, extração de revestimentos ou mangueiras); ou (c) degradação do produto [4].

O álcool furfurílico foi identificado no benzeno, após contato com revestimento recém aplicado internamente em tanque. Outros compostos, tais como alguns oligômeros ou excesso dos componentes A ou B, também podem causar cor. As amostras de benzeno, tolueno e xilenos testadas em contato com o álcool furfurílico, contido nas diferentes formulações das tintas, apresentaram cor. Somente na primeira movimentação do tanque recém pintado internamente ocorreu a extração do álcool; supostamente, o tanque sofreu uma “limpeza” em sua parede interna pelo contato com o benzeno, removendo o que era solúvel [5]. Em movimentações subsequentes a cor não se revelou.

Complementarmente, foi demonstrado o comportamento da cor, revelado em amostras de solventes produzidas após a imersão de corpos de prova revestidos com tinta isenta de álcool furfurílico (Formulação 2); os resultados estavam especificados (menor ou igual a 1).

Foram utilizados procedimentos adicionais para evitar problemas de cor, em tanque pintado com a Formulação 2, antes da sua utilização com benzeno: (a) lavagem com água sob pressão e desengraxante (baixa concentração para remoção de oleosidade); (b) nova lavagem somente com água limpa sob pressão; (c) secagem da superfície (natural e mecânica). Após o emprego da Formulação 2 e uso destes procedimentos no tanque durante o processo de retorno de manutenção, ele recebeu um lote de benzeno. Os resultados de cor encontrados do benzeno estocado estavam especificados.

Conclusão

A incompatibilidade apurada entre os revestimentos epóxi, contendo álcool furfurílico no componente B nas proporções citadas na Tabela 1, e os aromáticos, demandou adequação da formulação do revestimento (Formulação 2), atendendo à N2912. O álcool presente na superfície da tinta epóxi foi extraído pelos aromáticos, provocando cor nestes produtos.

Referências bibliográficas

- [1] ASTM. **D848 Standard Test Method for Acid Wash Color of Industrial Aromatic Hydrocarbons**. West Conshohocken, PA/USA: Copyright © ASTM Internacional, 2014.
- [2] CONTEC. **Norma Petrobras N2913 Revestimentos Anticorrosivos para Tanque, Esfera e Cilindro de Armazenamento**. Rio de Janeiro, Brasil, 2015. 7 p.
- [3] CONTEC. **Norma Petrobras N2912 Tinta Epóxi "Novolac" (tinta tipo II)**. Rio de Janeiro, Brasil, 2016. 6 p.
- [4] SALVATORE, R. **The Significance of Tests of Petroleum Products**. 8. ed., Copyright © ASTM Internacional, 2010. Cap. Section 13.5.6 - Color (Solvents).
- [5] THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY & MARINE COATINGS. **Epoxy Coatings Guide**, 2008.

REFERÊNCIAS

AIR PRODUCTS, **Composição dos COMPONENTES B (agentes de cura) nas tintas simuladas e experimentadas**. 2018.

ASTM. **D848 - Standard Test Method for Acid Wash Color of Industrial Aromatic Hydrocarbons**. West Conshohocken, PA/USA: Copyright © ASTM Internacional, 2014.

ATTA et al. **Preparation of green cardanol-based epoxy and hardener as primer coatings for petroleum and gas steel in marine environment**. Prog. Org. Coat. 111, pág. 283-293. 2017.

BAGHDACHI, J. Smart Coatings. **ACS Symposium Series, American Chemical Society**, Washington, DC, v. 1002, pág. 3-24. 2009.

BOUVET, G.; COHENDOZ, S. **Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in model epoxy free films and coatings**. Progress in Organic Coatings. 2016.

CALLE, L. M. et al. **AIAA SPACE Conference & Exposition**. Smart coatings for autonomous corrosion detection and control, pág. 8877. 2010.

CHEN, Z. et al. **Study of epoxidized-cardanol containing cationic UV curable materials**. Prog. Org. Coat. 65, pág. 246-250. 2009.

CHOI, H.; KIM, K. Y.; PARK, J. M. **Encapsulation of aliphatic amines into nanoparticles for self-healing corrosion protection of steel sheets**. Prog. Org. Coat. 76, pág. 1316-1324. 2013.

CONTEC. **Norma Petrobras N2913 Revestimentos Anticorrosivos para Tanque, Esfera e Cilindro de Armazenamento**. Rio de Janeiro, Brasil, pág. 7, 2015.

CONTEC. **Norma Petrobras N2912 Tinta Epóxi "Novolac" (tinta tipo II)**. Rio de Janeiro, Brasil, pág. 6, 2016.

CORKHILL, M. **CHEMICAL TANKERS the ships and their market**, pág. 4. 1981. ISSN 0-905045-02-5.

DARROMAN, E. et al. **Improved cardanol derived epoxy coatings**. Prog. Org. Coat. 91, pág. 9-16. 2016.

EBERLE, C. et al. Radiation Curing of Composites Tutorial. **OAK Ridge National Laboratory**, April 1999.

EL FATTAHA, M. A. et al. **Improvement of corrosion resistance, antimicrobial activity, mechanical and chemical properties of epoxy coating by loading chitosan as a natural renewable resource**. Progress in Organic Coatings, v. 121 pág 288-296. 2016.

FRANÇA, M.P. **CONCEITOS BÁSICOS DE RESINA EPÓXI APLICADOS A TECNOLOGIA DE COMPÓSITO**, 2014. Disponível em: http://sampe.com.br/emailmkt/v_congresso_sampe/cobertura/olin.pdf. Acesso em out. 2018.

FROWEN, N. **Hempel News**, p.1 e p.10, 2014. Disponível em: <http://www.hempel.co.uk>, Hempel News, Autumn. 2014.

GANESH, V. A. et al. A review on self-cleaning coatings. **J. Mat. Chem**, 21 pág. 16304-16322. 2011.

GARCIA, A.; SPIM, A.; SANTOS, C. A. **ENSAIOS DOS MATERIAIS**. 2a. ed. Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2017, Cap. 2, 20-26 p.

GOODMAN, S. H. **Handbook of Thermoset Plastics**. Noyes, 1986, 157 e 133-182 p.

HAMDY, A. **Corrosion protection performance via nano-coatings technologies.** Recent Patentes Mater, Sci, v. 3 pág. 258-267. 2010.

HOWELL, D. Electron Beam Curing of Composites-Workshop Proceedings. **OAK Ridge National Laboratory**, April 1999.

ISO. **Corrosion Protection of Steel Structures by Protective Paint Systems-Part 2: Classification of Environments.** 1998.

JACKSON, P. R. **Epoxies advance to combat widest range of aggressive cargos,** v. 7, n. 13, pág. 46. 1985. ISSN 0067551.

JONES, D. **CWA CONSULTANTS LTD, OIL & CHEMICAL DEPT., 2002** Disponível em: <http://www.gard.no> Acesso em 15 jun. 2018.

LIJIMA, T. et al. **Effect of cross-link density on modification of epoxy resins by N-phenylmaleimide - styrene copolymers.** Eur. Polym. J. (8), pág. 1103-1113. 1993.

MAKHLOUF, A. S. H. Techniques for synthesizing and applying smart coatings for material protection. In: MAKHLOUF, A. S. H. **Handbook of Smart Coatings for Materials Protection.** Oxford, United Kingdom, Woodhead Publishing Limited, 2014, 56-74 p.

MANNARI, C. V. P. **Air-drying bio-based polyurethane dispersion from cardanol: synthesis and characterization of coatings.** Prog. Org. Coat. 77, pág. 997-1006. 2014.

MARTINS, A.J.G. **Estudo da Durabilidade dos Revestimentos de Piso.** Porto/Portugal: FEUP, 2012. 151 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Porto, 2012.

MATHIAZHAGAN, A.; JOSEPH, R. **Nanotechnology - A new prospective in organic coating**. International Journal of Chemical Engineering and Applications, v. 2, pág. 225-237. 2011.

MICHAELS, R. **An Interview With Robert Michaels, Vice President of Technical Sales at Masterbond**. 2013.

MOLLER, V. B. et al. **Simultaneous acid exposure and erosive particle wear of thermoset coatings**. 2018.

NUNES, C. P. **METODOLOGIA DE PROJETO DE TANQUES ATMOSFÉRICOS VERTICAIS PARA ARMAZENAMENTO DE PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre/RS, pág. 5. 2013.

POPOOLA, A.; OLORUNNIWO, O. E.; IGE, O. O. **Corrosion Resistance through the application of anti-corrosion coatings**. In: ALIOFKHAZRAEI, M. Developments in Corrosion Protection: InTech, 2014. P. 241-270.

QURESHI, S.P. (AMOCO) **Cyracryre Cycloaliphatic Epoxides - U.S. Patent 4,686,250**. Technical Bulletin UC-958B - Union Carbide. 1987.

SALEM, L. S. **Epoxy for steel**, v. 13, n. 9, pág. 77, setembro 1996. ISSN 0032-4593.

SHCHUKIN, D. G. et al. **Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection**. Advanced Materials, v. 18, pág. 1672-1678. 2006.

SORENSEN, P. A.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K. **C.E. weinell anticorrosive coatings; a review**. J. Coat. Technol. Res., v. 6, pág. 135-176. 2009.

STANDARD METHODS. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 3111-B Direct Air-acetylene Flame Method**, 2017. Disponível em: <http://standardmethods.org>. Acesso em set. 2018.

TATOR, K. B. **ASM Handbook, Protective Organic Coatings - Coating Deterioration**. Internacional, v. 5B, 2015, 462-473 p.

THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY & MARINE COATINGS. **Epoxy Coatings Guide**. 2008.

TROSTBERG, S. K. W. **Dyhard Epoxy Resin Hardeners**. Technical Bulletin D-8223 Trostberg, pág. 6.

UNNIKRISHNAN, K.; THACHIL, E. **Studies on the modification of commercial epoxy resin using cardanol-based phenolic resins**. J. Elastomers Plast. 40, pág. 271-286. 2008.

VANTICO. **Tactix 556 Datasheet**. 2014.

WANG, H. et al. **Synthesis of rosin-based flexible anhydride-type curing agents and properties of the cured epoxy**. Polym. Int. 58, pág. 1435-1441. 2009.

WAZARKAR, K.; KATHALEWAR, M.; SABNIS, A. **High performance polyurea coatings based on cardanol**. Prog. Org. Coat. 106, pág. 96-110. 2017.

WAZARKAR, K.; SABNIS, A. **Cardanol based anhydride curing agent for epoxy coatings**. Organic Coatings, v. 118 pág. 9-21. 2018.

WEG Tintas, **Certificado de qualidade da resina epóxi Novolac Tipo II utilizada no Tanque A**. 2018

WELDON, D. G. **Failure Analysis of Paints and Coatings**. Chichester: Wiley, 2001.