Revestimento interno de tanque e sua interação com produtos aromáticos

Ulysses Ramos, Aldo Ramos Santos, C. N. Borges,
Deovaldo Moraes Junior, Marlene S. Moraes,

Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos-SP, Brasil
Email: ulysses.ramos@uol.com.br

Resumo: Os tipos de revestimentos utilizados em tanques de armazenamento atendem uma grande diversidade de produtos. O objetivo deste trabalho foi identificar a interação entre revestimento e produtos aromáticos, em relação ao ensaio de cor do ácido de lavagem. 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 a ocorrência de cor nos aromáticos, provocada pela formulação do revestimento. Desse modo, o revestimento deve ser formulado de maneira apropriada, atendendo a Norma N-2912, de forma a impedir a ocorrência do problema.

Palavras-chave: epóxi; aromáticos; revestimento, compatibilidade.

Internal tank coating and its interaction with aromatic products

Abstract: The types of coatings used in storage tanks serve a wide variety of products. The objective of this work was to identify the interaction between coating and aromatic products, in relation to the wash acid color test. The preparation of test specimens with different batches of coating was adopted as a way to simulate contact with aromatic products to determine their color. The results demonstrated the occurrence of color in the aromatics, caused by the formulation of the coating. Thus, the coating should be formulated in an appropriate manner, in accordance with Standard N-2912, in order to prevent the occurrence of the problem.

Keywords: epoxy; aromatic; coating; compatibility.

Introdução

Na indústria brasileira, tanques de armazenamento de derivados de petróleo empregados em refinarias, bases de distribuição ou terminais terrestres e marítimos, utilizam revestimentos específicos definidos em normas nacionais. A norma Petrobras N-2913 (Revestimentos anticorrosivos para tanque, esfera e cilindro de armazenamento) [1] estabelece os procedimentos de aplicação dos revestimentos anticorrosivos das áreas internas e externas de tanques, esferas e cilindros de armazenamento em instalações terrestres. No caso de produtos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos, considerados solventes) a N-2913 define a utilização da N-2912 Tinta Epoxi “Novolac” (Tipo II, sem solventes, de cura à temperatura ambiente) [2], estabelecendo a sua especificação. Ambas as normas (N-2913 e a N-2912) são utilizadas no mercado brasileiro pelos produtores de tintas. A norma ISO para revestimentos é a 12944-

5 Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 5: Protective paint systems [3].

Este estudo demonstra ocorrência e análise referentes à incompatibilidade entre um revestimento, segundo a N-2912 Tipo II, e solventes aromáticos, particularmente em relação à propriedade cor do ácido de lavagem, a qual faz parte dos requisitos de qualidade, detectada pelo método ASTM D-848 [4].

Objetivo

O propósito deste trabalho foi identificar a causa de incompatibilidade relevante entre um tipo de revestimento empregado internamente em tanques e os solventes aromáticos, em relação à propriedade cor do ácido de lavagem.

Material e métodos

Os materiais utilizados no estudo foram: amostras de benzeno, tolueno e xilenos; ácido sulfúrico concentrado; destilador; cromatógrafo em fase gasosa; espectrômetro de massas; álcool furfurílico; corpos de prova (com dimensões de 20 X 20 mm; a espessura é inferior a 1 mm) em aço-carbono.

Os métodos empregados foram: ensaios de cor; destilação do benzeno em frações (30, 60 e 90% em volume); cromatografia gasosa; espectrometria de massas; preparação de amostras de benzeno com álcool furfurílico (concentrações de 10 e 50 ppm); produção de corpos de prova revestidos com três tintas especificadas pela norma N-2912, contendo 40%, 10% e 0% de álcool furfurílico no componente B (a tinta resulta da mistura do componente A – resina e componente B – agente de cura; proporção de mistura típica: em torno de 80% em volume do componente A e 20% do B, mas depende do fabricante da tinta) e sua imersão em produtos aromáticos para avaliação da cor. Simulando a exposição do revestimento em um tanque real, a imersão individual dos corpos de prova deveria ocorrer em 1,5 litros de solvente aromático, entretanto eles foram expostos a um volume de 250 mL, condição seis vezes mais crítica que a situação real.

Resultados

Após armazenamento em tanque, uma amostra de benzeno foi analisada para identificação de contaminantes. A análise por cromatografia gasosa não identificou a presença de contaminantes. No entanto, os 10% restantes do corte de destilação, da mesma amostra,

passaram por espectrometria de massas, sendo identificada a presença do álcool furfurílico (10 ppm), dentre outros compostos. Foi constatada junto ao fabricante a presença do álcool furfurílico no componente B da tinta empregada no tanque que armazenou o benzeno. Foram produzidos corpos de prova, expostos ao benzeno e determinada a cor, conforme Quadro 1.

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

AMOSTRAS DE BENZENO	COR (ASTM D-848)
Branco (in natura)	<1
Exposição de corpo de prova pintado com tinta utilizada em pintura interna (40% álc. furfurílico no componente B)	>1
Exposição de corpo de prova, limpo com xilenos, pintado com tinta utilizada em pintura interna (40% álc. furfurílico no componente B)	>1
Exposição de corpo de prova, limpo com água, pintado com tinta utilizada em pintura interna (40% álc. furfurílico no componente B)	>1
Exposta de corpo de prova pintado com tinta nova (10% álc. furfurílico no componente B)	>1
Exposição de corpo de prova, limpo com xilenos, pintado com tinta nova (10% álc. furfurílico no componente B)	>1
Exposição de corpo de prova, limpo com água, pintado com tinta nova (10% álc. furfurílico no componente B)	>1

Com intuito de confirmar a interferência do álcool furfurílico, foram produzidas amostras de benzeno, contendo 10 e 50 ppm de álcool; os resultados de cor foram superiores a 1.

Em busca de novos dados para o estudo, foram produzidos cinco corpos de prova com tinta sem álcool furfurílico. Demonstra-se na Figura 1 os resultados de cor após exposição ao benzeno (a letra X se refere ao fato da tonalidade ser diferente dos padrões de cor 1 e 2).



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

Com o intuito de identificar a abrangência do efeito de exposição dos corpos de prova aos produtos aromáticos, testes de cor foram realizados com tolueno e xilenos, conforme Quadro 2.

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

AMOSTRAS	COR (ASTM D-848)
Tolueno (exposição de corpo de prova pintado com tinta utilizada em pintura interna, contendo 40% de álc. furrfurílico no componente B)	Cor fora da escala (não especificada)
Tolueno (exposição de corpo de prova pintado com tinta nova, contendo 10% de álc. furrfurílico no componente B)	0 (X)
Tolueno (exposição de corpo de prova pintado com tinta isenta de álc. furrfurílico no componente B)	0 (X)
Xilenos (exposição de corpo de prova pintado com tinta utilizada na manutenção do tanque, contendo 40% de álc. furrfurílico no componente B)	Cor fora da escala (não especificada)
Xilenos (exposição de corpo de prova pintado com tinta nova, contendo 10% de álc. furrfurílico no componente B)	0 (X)
Xilenos (exposição de corpo de prova pintado com tinta isenta álc. furrfurílico no componente B)	0 (X)

Discussão

A cor do ácido de lavagem (ASTM D-848) [3], busca identificar qualitativamente a presença de impurezas. Basicamente, o método consiste em uma mistura do hidrocarboneto aromático e ácido sulfúrico concentrado. Após repouso, a coloração da camada ácida é comparada aos padrões contendo $CoCl_2$ (cloreto de cobalto II) e $FeCl_3$ (cloreto de ferro III).

Os aromáticos são incolores. Se apresentar cor não especificada, há indicação de: (a) problemas na produção; (b) contaminação no armazenamento e/ou distribuição (ex.: olefinas, ferrugem, extração de revestimentos ou manguerias); ou (c) degradação do produto [5].

Foi identificada a presença de álcool furfurílico em benzeno armazenado, após contato com revestimento recém aplicado. Existem outras substâncias, tais como alguns oligômeros ou excesso dos componentes A ou B, que podem alterar a cor. Os testes realizados em amostras de benzeno, tolueno e xilenos em contato com o álcool furfurílico das tintas, apresentaram cor; há indicação de que os solventes aromáticos tenham extraído o álcool. A extração ocorreu somente na primeira movimentação de 1 500 m^3, após a pintura interna do tanque; isto indica que, inicialmente, o benzeno realizou uma “limpeza” na parede do tanque, removendo substâncias solúveis. Nas outras movimentações a cor não foi observada.

Foi também demonstrada a cor obtida em amostras de solventes preparadas a partir da imersão de corpos de prova revestidos com tinta isenta de álcool furfurílico no componente B; os resultados foram adequados (menor ou igual a 1).

São recomendáveis outros procedimentos para evitar problemas de cor, além da tinta isenta de álcool furfurílico, antes da utilização dos tanques: (a) lavagem com água sob pressão com, ou sem, detergente (utilizá-lo em baixa concentração para remoção de oleosidade e removê-lo totalmente); (b) realizar a secagem da superfície (natural ou mecânica).

Conclusão

Foi identificada a incompatibilidade entre os aromáticos e os revestimentos que possuem álcool furfurílico no componente B nas proporções citadas no Quadro 1, exigindo uma formulação diferenciada do revestimento, mantendo o atendimento à N-2912. A presença deste álcool na superfície da tinta levou à sua extração pelos aromáticos, provocando cor, além de causar: (1) armazenagem por período prolongado (custo de estoque); (2) possíveis custos de reprocessamento; (3) oferta ao mercado com preço depreciado.

Agradecimentos: os autores gostariam de agradecer o apoio dado por Joaquim Pereira Quintela, Thiago Elias Bastos, Cleber Vinicius Ursini, Luiz Felipe Panitz Cruz, Cleber Gonçalves Ferreira e Claudio Neves Borges durante o desenvolvimento deste trabalho.

Referências bibliográficas

1. CONTEC (Comissão Técnica de Normalização) – Sub-comitê 14 Pintura e Revestimentos Anti-corrosivos, Norma Petrobras N-2913 Revestimentos Anticorrosivos para Tanque, Esfera e Cilindro de Armazenamento, Revisão B, Rio de Janeiro/Brasil, 2015, 7p.
2. CONTEC (Comissão Técnica de Normalização) – Sub-comitê 14 Pintura e Revestimentos Anti-corrosivos, Norma Petrobras N-2912 Tinta Epóxi "Novolac" (tinta tipo II), Revisão A, Rio de Janeiro/Brasil, 2016, 6p .
3. International Organization for Standardization, ISO 12944-5 Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 5: Protective paint systems, Second Edition, Switzerland, ISO copyright office, 2007, 25p.
4. American Society for Testing and Materials, ASTM D-848 - Standard Test Method for Acid Wash Color of Industrial Aromatic Hydrocarbons, First revision, West Conshohocken, PA/ USA, Copyright © ASTM International, 2014,1p.
5. Rand, Salvatore J., The Significance of Tests of Petroleum Products, 8ª Edition, USA, Copyright © ASTM International , 2010, Section 13.5.6 – Color (Solvents).