

Influência do processo de cura nas características mecânicas e térmicas de revestimentos poliméricos a base de resina epóxi

COF-2015-0588

Helmut Piper¹ – hpiper@uol.com.br

Josiane Dantas Viana Barbosa¹ – josiane.dantas@fieb.org.br

Pollyana da Silva Melo¹ – melo@fieb.org.br

Everton Silva¹ – everton.silva@fieb.org.br

Joyce Batista Azevedo¹ – joyce.azevedo@fieb.org.br

¹ Faculdade de Tecnologia Senai Cimatec, Av. Orlando Gomes, 1845 – Piatã – CEP 41650-010 – Salvador/Ba

Resumo: *Sabe-se que devido ao seu baixo custo, facilidade de aplicação e alta resistência à corrosão o revestimento protetivo a base de epóxi, tem sido largamente utilizado na indústria de petróleo e na área petroquímica em geral. Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo comparativo quanto às propriedades mecânicas e térmicas de uma resina epóxi comercialmente conhecida como Novolac IPC-ME-35, submetida a dois diferentes processos de cura. Para Tanto, foram preparados corpos de prova com a mesma resina sendo aplicada um tipo com cura thermosetting ou bi-componente na forma de pó, e o outro tipo com cura através de catalisador na forma líquida. Após a preparação das amostras foi avaliado o comportamento mecânico de adesão e térmico do revestimento por meio de ensaios de tração e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Ao final após as análises dos resultados, foi possível verificar que o tipo de aplicação do revestimento utilizado tem influencia direta nos resultados de desempenho mecânico quanto ao arrancamento. Sendo assim, foi possível concluir que os reparos de campo com a resina epóxi na forma líquida não tem a mesma eficiência, devendo ser evitado este tipo de aplicação.*

Palavras-chave: *resina epóxi, corrosão e degradação.*

1. INTRODUÇÃO

A indústria de petróleo tem usado cada vez mais como alternativa à utilização de tubulações de ligas de aços especiais ou ligas de aços inoxidáveis a aplicação interna de revestimentos protetivos, devido ao seu baixo custo, facilidade de aplicação e alta resistência a corrosão. Novas alternativas para especificação de tubulações estão sendo adotadas, principalmente utilizando tubulações de aço carbono com revestimentos internos, Henriques (2008).

Diversos tipos de revestimentos estão sendo propostos com o uso de fibra de vidro, resinas de alta densidade, utilização de revestimentos poliméricos como Epóxi e Teflon (PTFE) e encamisamento de dutos com polímeros.

Segundo Ferreira et al (2002) estudos realizados pela Petrobrás têm mostrado que os dutos de transporte em atividade no país apresentam sérios problemas de corrosão interna e formação de depósitos, tanto orgânicos como inorgânicos. A extensão e gravidade destes problemas estão relacionadas ao tipo de produto transportado, condições de operação e localização, implicando em manutenção periódica dos mesmos e causando sérios prejuízos, tanto do ponto de vista do processo em si, como pela necessidade de interrupção de atividade. Para aplicação interna em tubulações, existem dois métodos mais utilizados oferecidos pelas empresas que prestam esses serviços, aplicação em oficina apropriada utilizando: jateamento, pré-aquecimento, aplicação do epóxi em pó através de deposição eletrostática e cura em estufa e em caso de reparo a opção in-loco que é a aplicação manual de epóxi líquido + catalisador líquido. Na figura 1 podemos ver uma tubulação com corrosão antes e após o revestimento interno com epóxi a base de pó.

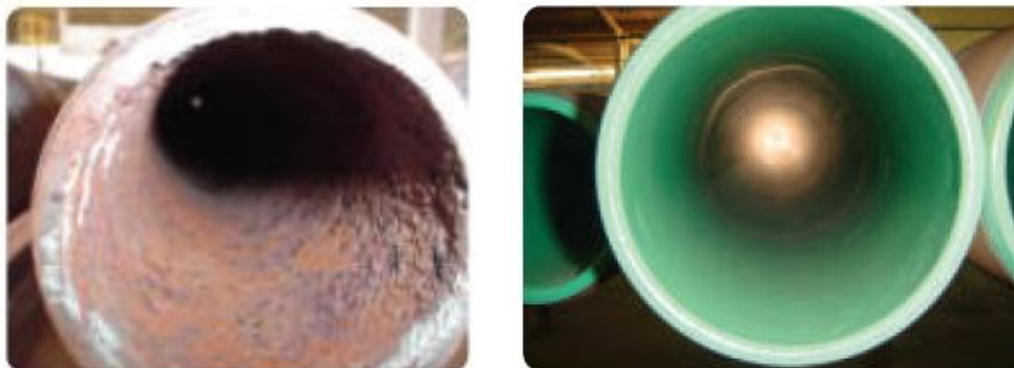


Figura 1 - Tubo corroído tratado e revestido intenamente com epóxi.

Sabe-se que os polímeros são subdivididos em três categorias, os termoplásticos, os termofixos e os elastômeros. A principal diferença está na união dos monômeros, nos termoplásticos são cadeias longas e as ligações são relativamente fracas do tipo van der Waals, podendo ser simples ou ramificada, nos termofixos também são cadeias longas, mas muito ligadas uma a outra (reticulados) formando estruturas tridimensionais, as ligações químicas primárias são covalentes. Os elastômeros também conhecidos como borrachas fazem parte dos dois grupos anteriores, podendo ser termoplásticos ou termofixos, mas pouco reticulados, tem como principal característica a propriedade de deformação elástica superior a 200%, Askeland & Phulé (2008).

As principais características dos polímeros termoplásticos é que estes podem ser amolecidos e deformados aplicando pressão e temperatura, quando resfriados voltam a rigidez inicial. Podem ser reciclados. Os polímeros termofixos não amolecem com o aumento da temperatura, a elevação contínua da mesma leva a degradação do material, Moreira, (2009).

Os polímeros são provavelmente a classe de materiais mais utilizada nas tecnologias modernas, Askeland & Phulé (2008).

Em se tratando de aplicações industriais, revestimentos de dutos e tanques é bastante comum o uso de resina termofixa de base epóxi. Como se trata de aplicações de engenharia de risco elevado faz-se necessário a obtenção de propriedades específicas. Por isso, existem diversos tipos e formulações de resinas epóxis comerciais. Para o uso em revestimento interno de dutos é bastante comum utilizar a resina a base de Bisfenol F ou também conhecida comercialmente como Novolac por ter maiores ligações cruzadas (ramificações e/ou reticulações), maior resistência térmica, química e elevada dureza, Moreira (2009). Na figura 2 pode ser observada a estrutura química da resina epóxi do tipo Bisfenol F.

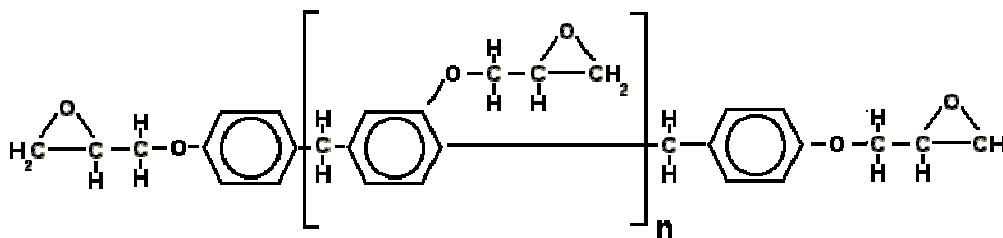


Figura 2. Resina Epóxi a base de Bisfenol F, Moreira (2009).

Outros tipos de epóxi como o Bisfenol A, por terem custo inferior são somente recomendados para aplicações externas (MOREIRA, 2009).

Brostow et al. (2010) realizaram testes de desgaste mecânico utilizando o epóxi do tipo Bisfenol A e variações deste com diferentes cargas. Nos resultados de desgaste por atrito o epóxi não modificado e curado a temperatura de 300 C, apresentou resultados superiores às formulações com cargas especiais aditivadas.

Wouters et al. (2009) testaram diversos tipos de revestimentos orgânicos a base de epóxi e concluíram que a escolha correta é fundamental devido a gama de propriedades mecânicas possíveis.

Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo comparativo quanto ao método de aplicação da resina epóxi bisfenol F. Sendo um tipo em pó, aplicado eletrostaticamente em estufa e outro epóxi líquido + catalisador, aplicado manualmente com pistola de pintura e curado a temperatura ambiente. Este comparativo permitiu avaliar seu desempenho como recobrimento interno em tubulações na indústria de petróleo e verificar se um reparo de campo tem desempenho similar ao aplicado em estufa.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Material

Foi utilizado uma resina epóxi do tipo Bisfenol F de nome comercial Novolac IPC ME-35, fornecida pela Empresa Nova Coating. Os tempos e temperaturas de pré aquecimento, aplicação e cura do epóxi em pó, são consideradas segredo industrial.

2.2. Preparação das amostras

Foram confeccionadas chapas de aço nas dimensões de 80x80x3,2mm, e após o corte, os corpos de prova foram enviados para uma empresa especializada do segmento de revestimento de dutos para a aplicação da resina epóxi com

dois métodos diferentes de aplicação. A Figura 3 ilustra o estado da chapa desde seu recebimento até a aplicação dos dois tipos de revestimento finais.

Inicialmente, a preparação da superfície foi executada fazendo-se a descontaminação das chapas e posterior jateamento interno, grau de limpeza Sa 2½ (tipo de jateamento), conforme Norma NACE N° 2/SSPC-SP 10. O perfil de rugosidade foi medido de acordo com a norma ASTM - D 4417 – método B (utilizando equipamento eletrônico).

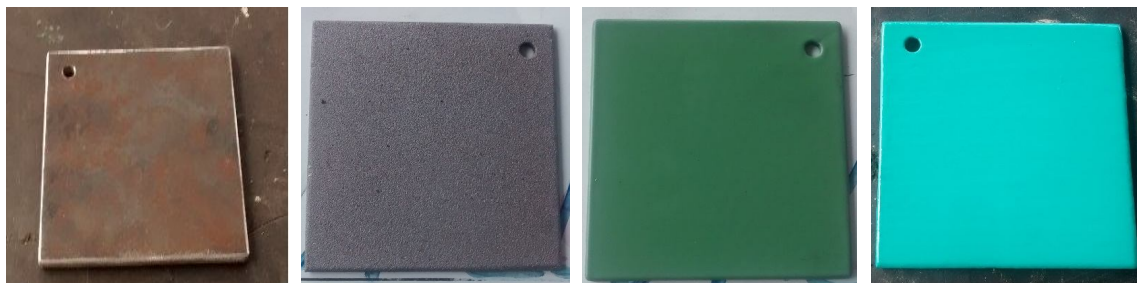


Figura 3. Sequência de preparação das amostras. No estado bruto, após jateamento, revestido com epóxi em pó e revestido com epóxi líquido.

Para a aplicação do revestimento utilizou como matéria prima somente o IPC ME-35 e seguiu a sequência descrita abaixo:

Para o revestimento com epóxi em pó, a superfície foi inspecionada e a mesma estava isenta de escórias da soldagem e defeitos de fabricação. A peça foi submetida ao teste de empoeiramento onde se detecta o grau de empoeiramento em que a mesma se encontra, teste este estabelecido pela norma ISO 8502-3. O pó encontrado foi removido com sopro de ar seco e limpo. A aplicação foi executada através de um equipamento manual de aplicação de pó eletrostaticamente sobre a peça aquecida (hot flock), em seguida a peça foi pré-aquecida. Foi aplicado manualmente o coating. Logo após aplicação as peças foram curadas na estufa.

Para o revestimento com epóxi líquido, a superfície foi inspecionada e a mesma estava isenta de escórias da soldagem e defeitos de fabricação. A peça foi submetida ao teste de empoeiramento onde se detecta o grau de empoeiramento em que a mesma se encontra, teste este estabelecido pela norma ISO 8502-3. O pó encontrado foi removido com sopro de ar seco e limpo. Para este processo a peça não precisa pré-aquecida. Em seguida foi aplicado manualmente o revestimento polimérico (Coating). Logo após aplicação as peças foram para cura ambiente.

2.3. Preparação para os ensaios mecânicos e térmicos

Após a preparação dos corpos de prova (chapas revestidas), foi realizada uma inspeção visual e em seguida devidamente limpos foi realizada a colagem do dispositivo que permite o teste de arrancamento. Para realizar a junção do dispositivo (eixo) na camada revestida utilizou-se a cola Loctite, fazendo a deposição da mesma em toda a área de contato e logo após foi feita a sobreposição. O processo de cura da cola teve uma duração média de 24 horas e em todas as amostras o aplicativo de cola foi realizado por um único operador. Na Figura 4 e na Figura 5 podemos visualizar estas etapas do processo.

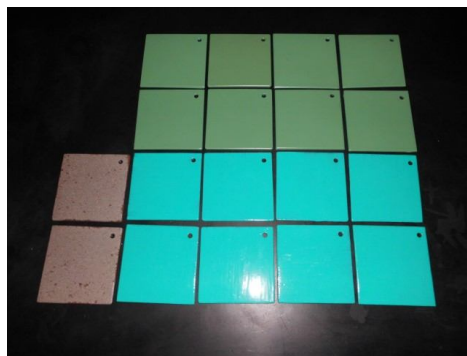


Figura 4. Amostras antes do ensaio.



Figura 5. Dispositivos colados na amostra.

Para os ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), foi realizada uma raspagem da superfície de cada amostra conforme a Figura 6 abaixo.

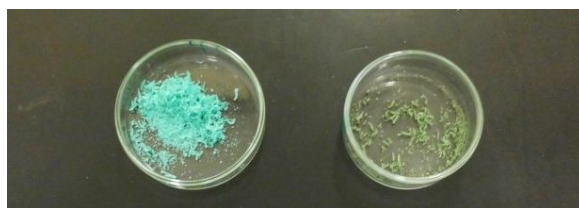


Figura 6. Material coletado para o ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

2.4. Ensaios realizados

Os Testes de arrancamento foram realizados conforme a norma ASTM D4541. A área que deve receber a aplicação de cola passou pelo processo de lixamento em uma Politriz Arotex 2v, utilizando uma lixa de granulometria 240, a fim de melhorar o acabamento e retirar impurezas da superfície de contato.

Para determinar a resistência ao arrancamento do revestimento-metal, a amostra fixada com área de 706,86mm² foi tracionada em uma máquina universal de ensaio de modelo EMIC DL2000, operando de maneira normalizada a uma velocidade de 2mm/min até a ruptura, determinando as seguintes propriedades: Tensão Máxima na Ruptura (MPa), Deformação (mm) e Força (N).

Os testes de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizados em equipamento da NETZSCH mod: DSC 200F3, com rampa de aquecimento de 20°C por minuto até alcançar 590° e resfriando com taxa de 10°C por minuto até 30°C. Foram realizada duas corrida em cada amostra. Todos os ensaios mecânicos e térmicos foram realizados no laboratório de materiais do SENAI CIMATEC.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 abaixo apresenta os valores obtidos no teste de arrancamento para as amostras estudadas. É possível verificar que ocorreu variação nos valores de tensão e os maiores valores foram obtidos com o revestimento de epóxi na forma de pó.

Tabela 1. Resultados experimentais para o teste de arrancamento.

Amostras Estudadas	Tensão de Ruptura máxima (MPa)
Sem revestimento	8,44
Epóxi em pó	7,76 ± 0,63
Epóxi líquido	2,41 ± 0,55

Este fato pode ser atribuído a uma melhor impregnação do revestimento no substrato, visto que antes da deposição do revestimento o substrato é submetido a um aquecimento em estufa. Ainda foi possível observar que os dois revestimentos tanto o líquido quanto o pó apresentam grau de compactação distinta. Possivelmente o epóxi na forma de pó proporciona a amostra um maior número de ligações cruzadas aumentando a eficiência de sua compactação. Na Figura 7 abaixo é possível verificar a superfície das amostras com os dois tipos de aplicação após o teste de arrancamento.

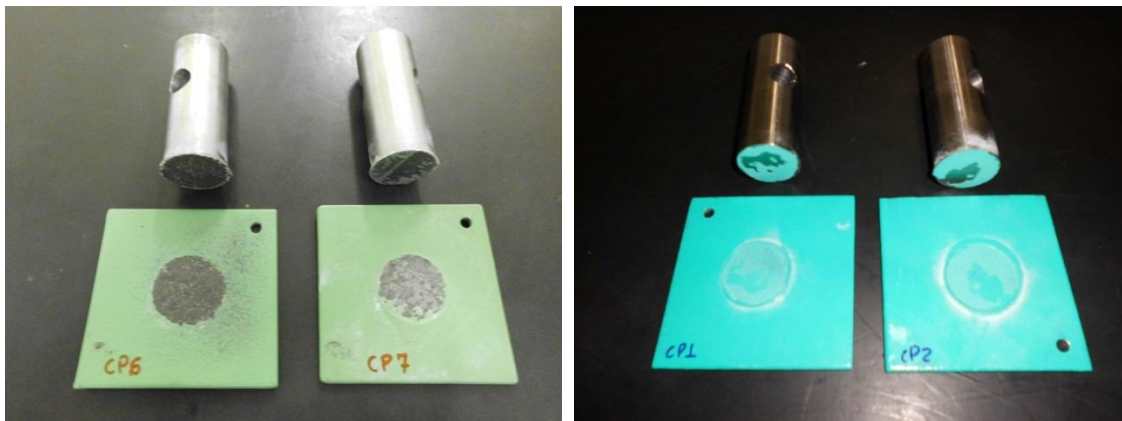


Figura 7. Amostras após ensaio de arrancamento.

Para uma melhor visualização dos resultados a Figura 8 apresenta os valores médios de tensão x deformação dos ensaios realizados.

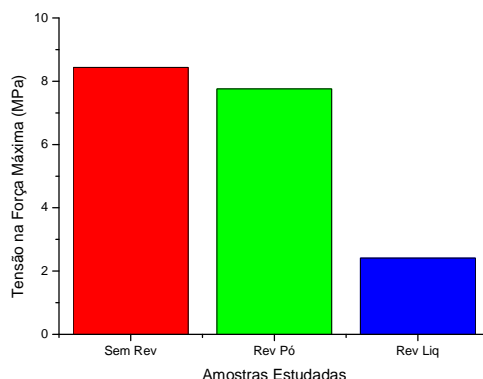


Figura 8. Valores obtidos para o teste de arrancamento das amostras estudadas.

Ferreira et al., (2002) que também testou revestimentos orgânicos concluiu que uma vez garantida uma boa limpeza superficial e um alto grau de ancoramento mecânico, o bom desempenho do recobrimento estará praticamente assegurado.

Wouters et al., (2009) em estudos similares também testaram diversos tipos de revestimentos orgânicos a base de epóxi, concluíram que a escolha correta é fundamental devido a gama de propriedades mecânicas possíveis.

Galwey e Brown, (1998) escreveram que o propósito de qualquer estudo cinético é a medida do grau de reação como função do tempo e da temperatura. A fração de reagentes consumidos, a fração de produtos formados ou qualquer outro parâmetro quantitativamente relacionado à reação, no tempo t , é utilizado no cálculo da conversão do sistema, e também da taxa de conversão.

Šimon, (2004) definiu que o método Isoconversional (freemodel Kinetics) pode ser dividido em dois grupos: método isotérmico e método em aquecimento linear. O último pode ser subdividido em método diferencial, integral e incremental.

Adotou-se neste trabalho o método diferencial, com aquecimento linear, pois apresenta os valores reais de energia de ativação.

Analisando as Figuras 9 e 10 obtidas pelo teste de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), verificou-se degradação do material na faixa de 350 °C aos 400 °C, para ambas as amostras, não sendo este um fator determinante

para escolha do tipo de aplicação utilizado. Observou-se também em ambas as amostras mudanças de inclinação das linhas base. No epóxi em pó essa mudança ocorre entre 100°C e 140°C; já no epóxi líquido ela ocorre 60°C e 80°C. A mudança de inclinação de linha base pode estar relacionada com a temperatura de transição vítrea (T_g) dos epóxios. Ainda foi possível visualizar a alta estabilidade térmica do material suportando temperatura superior a 350°C.

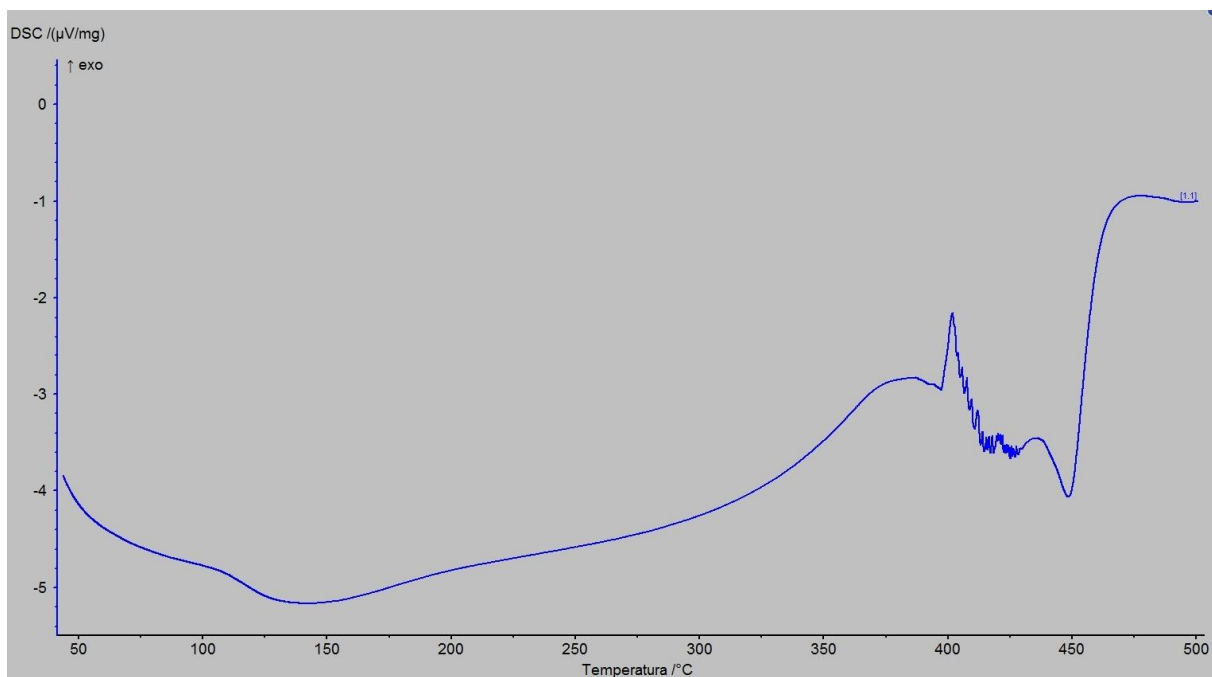


Figura 9. Gráfico referente ao teste de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da amostra do epóxi em pó.

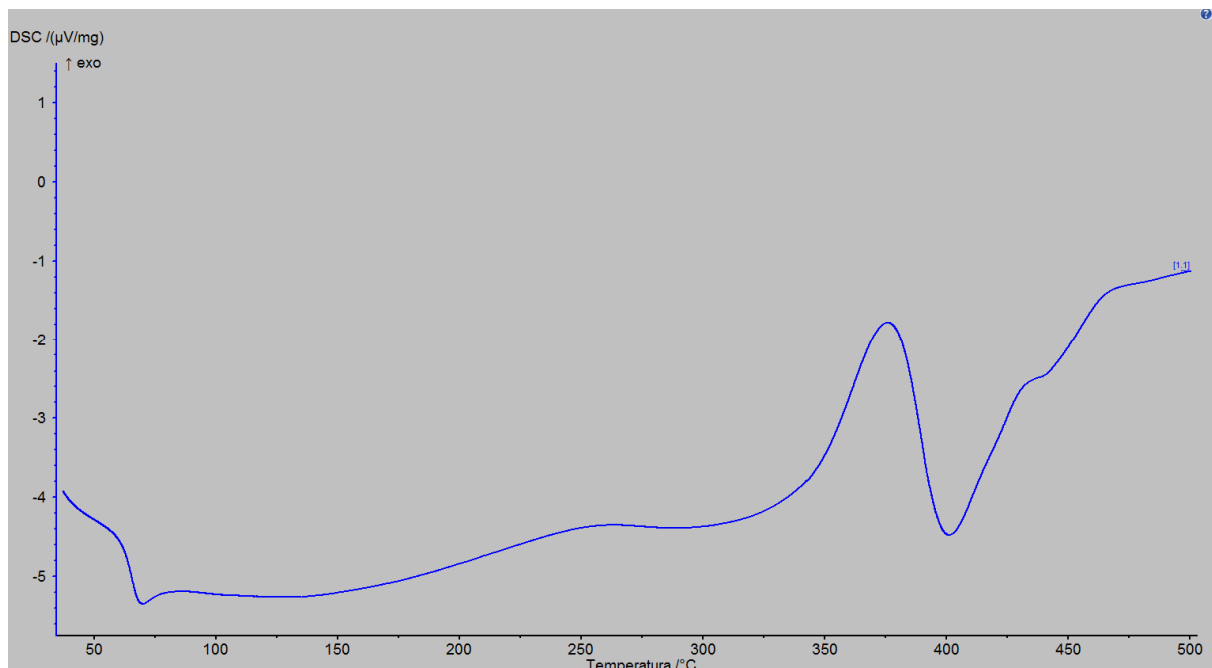


Figura 10. Gráfico referente ao teste de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da amostra do epóxi líquido.

Kenny et al., (1992) relataram que o efeito das propriedades físicas variáveis de matrizes epóxi sobre a cinética da reação, sob a forma de controle de difusão está relacionada com a evolução da temperatura de transição vítrea como uma função do grau de polimerização e reticulação.

Em resumo, após a análise final dos resultados obtidos, pode ser verificado que o tipo de aplicação do revestimento tem influência direta quanto a proteção do substrato. Ficou evidenciado que o revestimento na forma de pó tem melhor desempenho. Cabe ressaltar que em aplicações industriais devem ser evitados reparos em tubulações utilizando a resina na forma líquida.

4. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a empresa Nova Coating por ter fornecido as amostras e toda informação técnica sobre a preparação das mesmas e ao SENAI CIMATEC pelos ensaios realizados.

5. REFERÊNCIAS

- Askeland D.R., Phulé P.P., 2008, “Ciência e Engenharia dos Materiais”, Cengage Learning, Brasil, pp 478-483.
- ASTM-D4417, 2014, “Standard Test Methods for Field Measurement of Surface Profile of Blast Cleaned Steel”, USA.
- ASTM-D4541, 2009, “Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers”, USA.
- Brostow W., Dutta M., Rusek P., 2010, Modified epoxy coatings on mild steel: Tribology and surface energy. *European Polymer Journal* 46, p 2181–2189.
- Ferreira M., Camargo S.S., Barbosa B.M., Gomes R.V.B., Lachtermacher M.G., Quintela J., 2002, “Propriedades Mecânicas de Epóxis Utilizadas no Recobrimento Interno de Oleodutos e Gasodutos”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 3, p. 180-187.
- Galwey A. E., Brown M. E., 1998, Kinetic background to thermal analysis and calorimetry. *Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 1: principles and practice*. New York: Elsevier Science B.V., p. 147-224.
- Henriques C.C.D., 2008, “Desafios na seleção de materiais na indústria do petróleo”, Palestra apresentada no IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável. Disponível em: <http://www.nucleinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/apresent_petrobras_desafios_sele%C3%A7%C3%A3o_materiais_v2.pdf>. Acesso em: 24 de janeiro de 2015.
- ISO 8502-3, 1992, “Preparation of steel substrates before application of paints and related products”, Norma Européia
- Moreira W., 2009, “Compósitos I”, *Abmaco Associação Brasileira de Materiais Compósitos*, Brasil, pág 43 e 77.
- NACE N° 2/SSPC-SP 10, 2010, “NEAR-WHITE BLAST CLEANING”, Houston, USA.
- Simon P., 2004, Isoconversional methods: fundamentals, meaning and application. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 76, p. 123-132.
- Wouters M., Craenmehr E., Tempelaars K., Fischer H., 2009, Preparation and properties of a novel remendable coating concept. *Progress in Organic Coatings* 64, p 156–162.
- Kenny J. M., Trivisano A., Frigione M.E., Nicolais L., 1992, Thermal analysis of standard and toughened high-performance epoxy matrices. *Thermochimica Acta*, 199 (1992) 213-227

6. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

7. ABSTRACT

Influence of the healing process in the mechanical and thermal characteristics of polymeric coatings based on epoxy resin

Helmut Piper¹ - hpiper@uol.com.br

Josiane Dantas Viana Barbosa¹ - josiane.dantas@fieb.org.br

Pollyana da Silva Melo¹ - melo@fieb.org.br

Everton Silva¹ - everton.silva@fieb.org.br

Joyce Batista Azevedo¹ - joyce.azevedo@fieb.org.br

¹ Faculty of Technology Senai Cimatec, Av Orlando Gomes, 1845 -. Piatã - CEP 41650-010 – Brasil/Salvador / Ba

Abstract: *It is known that due to its low cost, ease of implementation and high corrosion resistance, the protective epoxy-based coating, has been widely used in the petroleum and petrochemical industry in general. This study aimed to conduct a comparative study the mechanical and thermal properties of an epoxy resin commercially known as Novolac IPC ME-35 submitted to two different curing processes. For this, test specimens were prepared with the same resin is applied to a type curing or thermosetting two-component in powder form, and with other means of curing catalyst in liquid form. After preparation of the samples was evaluated the mechanical behavior and thermal adhesion by means of tensile tests jacket and Differential Scanning Calorimetry (DSC). At the end after analysis of the results, we found that the type of application of the coating used has a direct influence on the results of mechanical performance as pullout. Therefore, it was concluded that the field of repairs with epoxy resin in liquid form does not have the same efficiency and should be avoided this type of application.*

Keywords: *epoxy, corrosion and degradation.*