



## CORROSÃO ASSOCIADA A ISOLAMENTO TÉRMICO DE DUTOS

Mônica da Cunha Marroig<sup>1</sup>, Flávio V. Vasquez de Souza<sup>1</sup>, Rafael de Oliveira da Mota<sup>1</sup>, Joaquim Pereira Quintela<sup>2</sup>, Isabel Cristina Pereira Margarit<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, EE/COPPE/PEMM,  
C.P.: 68505, CEP 21941-972, Cidade Universitária, RJ, Brasil;

<sup>2</sup>Centro de Pesquisa Leopoldo Miguez – CENPES

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ, Dep. Proc. Inorg.

<sup>1</sup>monica@metalmat.ufrj.br

**Resumo** – A Petrobrás atualmente está reparando cerca de 500 km de linhas termicamente isoladas. Este fato está diretamente ligado à falhas causadas pela deterioração das espumas de poliuretano de fabricação mais antiga. A resistência térmica dessas espumas limitadas a 80°C, a possibilidade de rompimento da camada externa permitindo a penetração de água, a geração de meio ácido devido ao processo de formação das espumas e o retardante de chama adicionado, além da ausência de uma proteção anticorrosiva específica para a superfície do tubo são causas possíveis da ocorrência dos vazamentos. No passado, gases à base de derivados halogenados eram usados para expansão e formação da espuma de poliuretano, opção mais usada para isolamento térmico de dutos. Recentemente, o mercado disponibilizou novos produtos baseados em espuma de poliuretano expandido sem a utilização de gases à base de derivados halogenados, espuma de polipropileno e outros materiais ecologicamente corretos. No presente projeto examinaremos algumas dessas opções de mercado, caracterizando-as quanto a aspectos influentes na corrosão externa de dutos. Com os resultados deste trabalho espera-se contribuir para diminuição de riscos de vazamento em solos e no mar. Assim como, criar metodologia laboratorial para avaliar a compatibilidade de revestimentos isolantes térmicos com revestimentos anticorrosivos de dutos.

Palavras-Chave: corrosão, dutos, isolamento térmico, espuma de poliuretano

**Abstract** - The Petrobras is currently repairing about 500 km of thermal insulated pipelines. This fact is directly connected to the failure caused by the deterioration of polyurethane foams. The thermal stability of these foams limited to 80°C, the possibility of disruption of the external layer allowing the water penetration, the generation of acid media and the absence of a specific anticorrosive protection for the external pipe surface, are possible causes for severe external pipe corrosion. In the past, gases with halogens derivatives were used for blowing of the polyurethane foam, which is the most used option for thermal insulation of pipelines. Recently, environmentally correct and less corrosive products are developed. In the present work we will examine some of these options. With the results of this work we expect to reduce leakage risks in ground and sea. As well as, create laboratorial methodology to evaluate materials for thermal insulation of pipes, including their compatibility with anticorrosive coatings.

Key-words: pipeline, thermal insulation, corrosion, polyurethane foam

## 1. Introdução

A proteção contra a ação corrosiva em dutos de aço carbono é importante para a vida útil do mesmo. Uma das formas mais empregadas no controle da corrosão externa de dutos enterrados ou submersos é um sistema de revestimento protetor acoplado a um sistema de proteção catódica (Nace, 1998). Quando o produto transportado pelo duto encontra-se aquecido, é necessária a aplicação de um isolante térmico para evitar perdas de calor (Canusa 2002).

O revestimento de dutos representa cerca de 5% do custo total da instalação, e a escolha do revestimento mais efetivo é o ponto chave para garantir sua vida útil (Guidetti et al, 1996). A eficiência dos revestimentos depende de algumas características e propriedades particulares como: resistência a danos mecânicos, flexibilidade, boa adesão ao substrato, resistência ao descolamento catódico, permanecer funcional sob as condições de operação da tubulação (estabilidade térmica) e resistência ao ataque proporcionado pelo meio e microrganismos (Canusa 2002).

O isolamento térmico mais utilizado é o de espuma de poliuretano (PU) coberto por uma capa de polietileno (PE) ou polipropileno (PP) que serve como selante e protege contra danos mecânicos. Particularmente no caso de espumas PU, o clorofluorcarbono (CFC) utilizado em sua expansão pode causar sérios danos ambientais e na presença de água/umidade gerar meios extremamente corrosivos. Adicionalmente, suspeita-se da estabilidade dessas espumas nas condições reais de temperatura do processo. Apesar disso, a PU é um dos mais eficientes materiais de isolamento térmico já encontrados devido a cinco principais vantagens: condutividade térmica mais baixa, boas propriedades mecânicas e químicas, satisfaz todos os requerimentos internacionais de segurança, possui habilidade de formar estruturas tipo “sanduíche” com outros materiais e, procurando atender ao Protocolo de Montreal, o CFC foi substituído por uma substância de transição, o hidroclorofluorcarbono (HCFC) que deve ser eliminado até 2030. Uma nova geração de PU reciclável e isenta de HCFC encontra-se em desenvolvimento (Wu et al.). É usual encontrar-se na literatura referência aos materiais cujos componentes não causam danos ambientais como “materiais verdes”. Portanto, é de grande interesse tecnológico investigar a estabilidade térmica desses materiais em condições usuais de processo, assim como a corrosividade do meio gerado pela sua deterioração.

À espuma de PU é adicionado, usualmente, um retardante de chama de forma a minimizar sua flamabilidade visto estas serem materiais orgânicos. Esses retardantes são geralmente substâncias halogenadas ou fosforadas que também podem aumentar a corrosividade do meio gerado (Demharter 1996).

Em dutos antigos, a espuma está aplicada diretamente sobre o aço. Quando ocorre rompimento do revestimento protetor permitindo a permeação de água pela espuma, tem-se observado intensa corrosão externa. Atualmente vem se empregando um revestimento anticorrosivo entre os dutos e a espuma. Por isso, a especificação de revestimentos anticorrosivos para dutos novos e para manutenção, assim como o estudo da compatibilidade desses revestimentos com o material de isolamento térmico é assunto de grande interesse para as indústrias, principalmente as do ramo petroleiro. Além disso, um pré-tratamento superficial adequado é necessário para garantir uma boa aderência e resistência ao descolamento sob ação de proteção catódica. A utilização do cromato, como pré-tratamento garante estas condições. Contudo ele tende a ser banido do uso industrial devido a sua toxidez, de modo que é interessante avaliar a sua real importância.

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar a estabilidade térmica de espumas PU, assim como, verificar a importância do pré-tratamento com cromato.

## 2. Metodologia Experimental

### 2.1. Materiais

Neste trabalho foram usados tubos com aproximadamente 36 cm de comprimento e 7,8 cm de diâmetro de um aço carbono API revestidos com polietileno na presença e ausência de cromato.

Foram utilizadas também, espumas de poliuretano com e sem retardantes de chama e expandidas com HCFC e CO<sub>2</sub>. A Tabela 1 resume as características das espumas analisadas neste trabalho. A espuma “verde” é obtida de fontes renováveis e expandida com CO<sub>2</sub> gerado durante o próprio processo de polimerização.

Tabela 1: Relação das espumas de poliuretano utilizadas.

Espumas PU	Gás de expansão
com retardante de chama	HCFC
sem retardante de chama	HCFC
Verde com retardante de chama (N7)	CO <sub>2</sub>
Verde sem retardante de chama (N7)	CO <sub>2</sub>
Verde sem retardante de chama (N6)	CO <sub>2</sub>

### 2.2. Análise da estabilidade térmica das espumas

Esta etapa tem o objetivo de verificar o comportamento das espumas na temperatura de 100 °C e 120°C. Nesta etapa extratos aquosos das espumas com uma massa constante de 10g, foram obtidos seguindo a Norma ASTM C871.

Avalia-se o pH e futuramente a concentração de halogenetos, como cloretos e fluoretos provenientes do agente de expansão ou do retardante de chama. Uma adaptação desta norma foi feita de forma a se obter os resultados de 120°C, levando o preparado de espuma para uma autoclave durante 30 minutos a 1 atm. Além de termos utilizado as espumas no procedimento de obtenção de extratos, o realizamos também com água destilada (em branco) como referência.

### 2.3. Descolamento catódico

O objetivo dessa etapa é investigar a necessidade de pré-tratamento dos dutos com cromato para posterior aplicação do revestimento anticorrosivo. O ensaio foi realizado em corpos de prova consistindo de dutos com/sem pré-tratamento de cromato e revestidos com polietileno. Na verdade o revestimento que está sendo mais empregado como anticorrosivo para dutos novos com isolamento térmico é o FBE. Contudo nesta etapa do trabalho não foi possível conseguir amostras com este tipo de revestimento. Então selecionou-se o polietileno que é o outro revestimento anticorrosivo mais empregado em dutos atualmente. Acredita-se que os resultados obtidos sejam válido também para o FBE.

Potenciais de -3,0 V e -1,5 V foram aplicados aos dutos em relação ao eletrodo de referência de Cu/CuSO<sub>4</sub>. Três furos foram feitos em cada segmento de duto de modo a satisfazer a condição de avaliação em triplicata. Os ensaios tiveram duração de 3 meses e um mês respectivamente e o descolamento foi avaliado com 30, 60 e 90 dias após o início do experimento, segundo indicado pela Norma ASTM G8.

## 3. Resultados preliminares

As medidas de pH em extratos aquosos das espumas encontram-se na tabela 2. Foi verificado que para a espuma expandida com HCFC o meio torna-se muito ácido se a temperatura ultrapassa os 100°C. Por outro lado, para a espuma verde (expandida com CO<sub>2</sub>) o meio é sempre alcalino. O pH dos extratos em ambos os casos é pouco influenciado pela presença do retardante de chama.

Tabela 2: Medidas de pH em extratos aquosos das espumas.

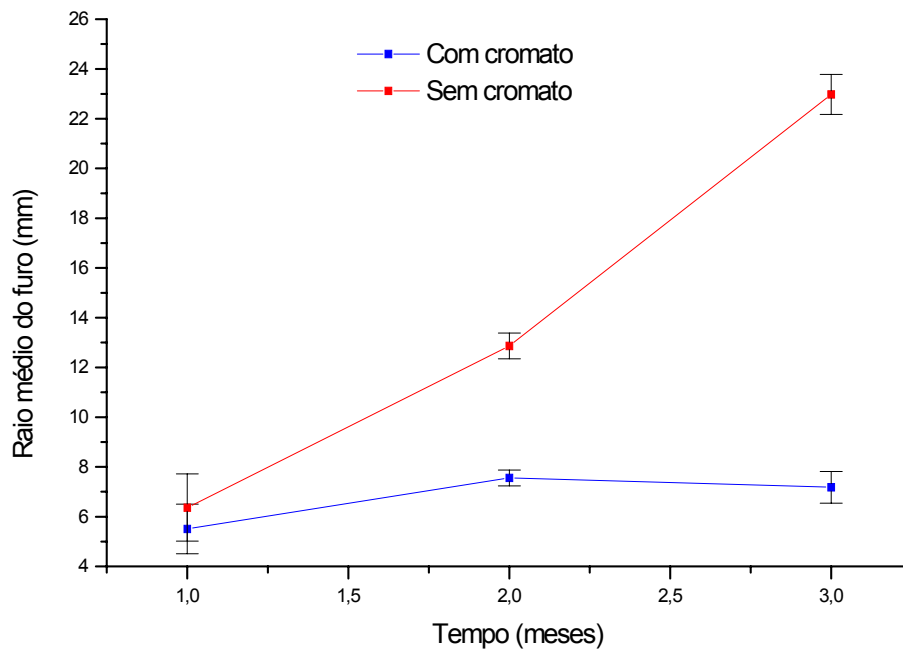
Espumas	Ensaio à 100°C	Ensaio à 120°C
	pH	pH
HCFC sem RC	6,04	3,89
HCFC com RC	6,40	3,76
N7 sem RC	8,85	9,02
N7 com RC	8,72	9,01
N6	9,01	9,11
Branco	6,11	6,42

RC = retardante de chama

A importância do pré-tratamento com cromato nos ensaios de delaminação catódica pôde ser verificada. O cromato contribui para a manutenção da aderência sob alta polarização catódica. O aspecto visual dos segmentos de dutos revestidos com polietileno com e sem tratamento de cromato após 3 meses de ensaio estão apresentados na figura 1 e os resultados de descolamento catódico na figura 2.



Figura 1: Segmentos de dutos revestidos com polietileno após 3 meses de ensaio de delaminação catódica.

Figura 2: Descolamento catódico sob  $-3,00\text{ V Cu/CuSO}_4$ .

Pode ser verificado que para os segmentos de dutos sem tratamento com cromato a taxa de descolamento foi bem maior, confirmando que o cromato contribui positivamente para a manutenção da aderência do revestimento anticorrosivo sob ação de potencial catódico. Sob potencial de  $-1,5\text{ V (Cu/CuSO}_4)$ , o ensaio ainda está em andamento. O resultado de descolamento após 1 mês é mostrado na tabela 3 e novamente verifica-se maior descolamento na ausência do pré-tratamento com cromato.

Tabela 3: Ensaio de delaminação catódica sob  $-1,5\text{ V Cu/CuSO}_4$ 

	Com cromato	Sem cromato
Raio médio do furo (mm)	4,45	5,85

#### 4. Conclusões

Neste trabalho pudemos observar a grande importância da escolha do isolante térmico para aspectos de corrosão de dutos. As medidas de pH dos extratos aquosos das diversas espumas de poliuretano evidenciaram um meio alcalino nas expandidas com gás carbônico e meio ácido nas expandidas com HCFC. A temperatura exerce influência sobre o processo de alcalinização / acidificação, sendo este mais acentuado no caso das espumas expandidas com HCFC. Os retardantes de chama não têm efeito marcante sobre o pH. A análise da concentração de haletos em cada caso encontra-se em andamento conforme sugerido pela Norma ASTM C871.

Na análise do pré-tratamento de cromato para aderência do polietileno, foi confirmada sua importância sobre a taxa de delaminação a  $-3,0\text{ V}$ . Os ensaios a  $-1,5\text{ V}$  ainda estão sendo realizados.

A continuação deste trabalho envolve o estudo da corrosão do aço API no meio gerado pelas espumas, a compatibilidade das com dois tipos de revestimento anticorrosivo e a conclusão da real necessidade do pré-tratamento com cromato antes da pintura anticorrosiva.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem à ANP, CNPq/Pibic, Capes, Faperj e Furb pelo apoio financeiro. Os autores agradecem também a Construquil Polímeros Ind. E Com. Ltda, Dow Química S.A, Eupec do Brasil, Cenes e Confab/Soco-Ril pelo apoio técnico e fornecimento de materiais.

## 6. Referências

- A SHAWCOR COMPANY. Revestimentos anticorrosivos para tubulações de aço. CANUSA-CPS – Corrosion Protection and Sealing. pág 10 – 11, Ago 2002.
- DEMHARTER, A. Polyuretane rigid foam, a proven thermal insulating material for applications between +130°C and -196°C. Cryogenics, 38 (1): pág 113 -117, 1999.
- GUIDETTI, G.P. & RIGOSI, G.L. & MARZOLA, R. The use of polypropylene in pipeline coatings. Progress in Organic Coatings, 27: pág 79 – 85, 1996.
- NACE Standard RP0198-98, “Control of corrosion under thermal insulation and fireproofing materials – A system approach”, 1998)
- WU, J.W. & SUNG, W.F. & CHU, H.S. Thermal conductivity of polyurethane foams. International Journal of Heat and Mass Transf