

Análise Laboratorial de Espuma Comercial de Poliuretano Usada em Revestimento Térmico de Duto sob Proteção Catódica

Eduardo G.B. Leite^a, Denise S. de Freitas^b, Simone L.D.C. Brasil^c

Abstract

Thermal coatings are applied on pipeline carrying heated fluid to diminish energy losses thus reducing operation costs. The corrosion protection of buried pipelines is done through the use of coatings and cathodic protection. These coatings are consisted of foamed polyurethane (PU) coated with polyethylene layer (PE). In case of failure in the PE layer, the performance of cathodic protection will depend on the reach of protection current. The PU foam characteristics influence the penetration of moisture in the holiday zone, which is crucial to the performance of cathodic protection. It has been registered some cases of corrosion under insulation coating at cathodically protected pipelines, which demonstrates the importance of this study in order to obtain information that helps the understanding of electrochemical phenomena at the interface substrate/coating. In the literature it has been found problems during application of the polyurethane on wet surface, which may cause enhanced porosity and thus increased corrosive electrolyte absorption. This work is part of a large research that involves cathodic protection penetration in failure of thermal coating. In this step, the tests performed in laboratory aimed to evaluate the characteristics of the PU foam used for the thermal coating system are presented. Tests of water absorption, permeation of ions and foam degradation under conducted heating were performed. Furthermore microscopy and coating adhesion depending on the humidity conditions of the metal surface were evaluated. The results indicated that the polyurethane has a low capacity of water absorption and permeation of ions.

Keywords: thermal coatings, polyurethane, cathodic protection.

Resumo

Os revestimentos térmicos são aplicados a dutos que transportam fluidos aquecidos para diminuir as perdas energéticas e assim reduzir os custos operacionais. A proteção anticorrosiva dos dutos enterrados se dá através do uso de revestimentos e de proteção catódica. Estes revestimentos são constituídos por espuma de poliuretano (PU) recoberta por camada de polietileno (PE). Em caso de falhas na camada de PE, a atuação da proteção catódica dependerá do alcance da corrente de proteção. As características da espuma de PU influenciam na penetração de umidade na região de falha, o que é determinante para a atuação da proteção catódica. Tem sido registrados alguns casos de corrosão sob revestimento térmico em dutos protegidos catodicamente, o que demonstra a importância deste estudo a fim de obter informações que ajudem no entendimento dos fenômenos eletroquímicos na interface

^a Engenheiro Químico – Instituto Nacional de Tecnologia

^b PhD, Engenheira de Corrosão – Instituto Nacional de Tecnologia

^c DSc, Eng. Química, Professora – Universidade Federal do Rio de Janeiro

substrato/revestimento. Na literatura, tem sido reportados problemas durante a aplicação do Poliuretano em superfície úmida, podendo gerar aumento de porosidade e, conseqüentemente, aumento de absorção de eletrólito corrosivo. Este trabalho é parte de uma pesquisa ampla que envolve a determinação do alcance da proteção catódica em falhas no revestimento térmico. Nesta etapa, são apresentados os ensaios realizados em laboratório que visaram avaliar as características da espuma de PU utilizada em sistema de revestimento térmico. Foram realizados testes de absorção de água, permeação de íons, degradação da espuma sob aquecimento, avaliação por microscopia e sua capacidade de adesão em função das condições de umidade da superfície metálica. Os resultados indicam que o Poliuretano possui baixa capacidade de absorção de água e permeação de íons.

Palavras-chave: revestimento térmico, poliuretano, proteção catódica.

Introdução

Em transportes por dutos terrestres há relatos relacionados à corrosão interna e externa, causando perda de produtos e, principalmente, problemas relacionados ao ambiente. No que diz respeito ao transporte de óleo, normalmente se trabalha sob uma temperatura de 80 °C para viabilizar o escoamento interno com a redução da viscosidade do fluido. Para evitar perdas de energia para o ambiente, faz-se o uso de revestimentos térmicos, instalado externamente ao duto, funcionando como um isolante térmico e mantendo a faixa de temperatura interna durante todo o deslocamento.

O revestimento térmico que normalmente usa-se no Brasil é o Poliuretano (PU) associado ao anticorrosivo Polietileno (PE) em conjunto com a proteção catódica. Em caso de falhas na camada de PE, a atuação da proteção catódica dependerá do alcance da corrente de proteção. O problema gira em torno de como o uso de revestimentos térmicos (PU) podem influenciar na atuação da proteção catódica (PC).

Revestimentos de Poliuretano (PU), normalmente possuem alta espessura e a possível falta de aderência pode representar um problema por facilitar a percolação de água sob o revestimento, com conseqüente desenvolvimento de processo corrosivo (1). Como o PU será o revestimento de estudo neste trabalho, é importante estudar o mecanismo de sua formação e seu comportamento quando em contato com a água. Os revestimentos de PU são produtos da reação entre Isocianatos de baixo peso molecular e Polióis. Os componentes dessa reação são embalados separadamente e misturados para iniciar a reação e conversão para o estado sólido, conforme **Figura 1**. A reação entre um grupo isocianato e um grupo hidroxílico é uma reação de condensação. As duas moléculas se juntam para formar uma molécula maior, sem gerar um subproduto (2).

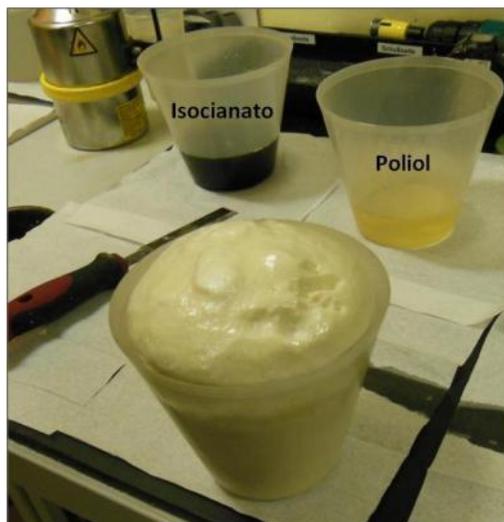


Figura 1: Reagentes usados para a formação da espuma de PU.

Dos dois componentes, os isocianatos são aqueles considerados reativos. Os isocianatos reagirão com produtos químicos que contém hidrogênios ativos, o que inclui aminas ($R-NH_2$), amidas ($R-CONH_2$), ácido carboxílico ($-COOH$) e moléculas de água em adição aos polióis. Moléculas de água (H_2O) são pequenas, mais móveis e mais reativas para o Isocianato do que o grupo hidroxila ($R-OH$) das resinas de poliol. Se a água estiver presente, suas moléculas tem grande chance de reagir com isocianato formando ligação de poliuréia no polímero e gás dióxido de carbono (CO_2) como um subproduto volátil (2).

Em condições ambientais típicas, um mililitro de água reage com isocianato para gerar mais que um litro de gás dióxido de carbono, ou seja, uma pequena quantidade de água pode fornecer uma grande quantidade de CO_2 . Se água estiver no substrato, a formação de espuma (por exemplo, em dutos) começa na interface substrato/revestimento. Bolhas de CO_2 irão mover-se através da espessura do material aplicado deixando-o mais poroso e, além disso, a reação de gaseificação no substrato reduz a área de contato físico entre o revestimento e o substrato, comprometendo sua aderência (2).

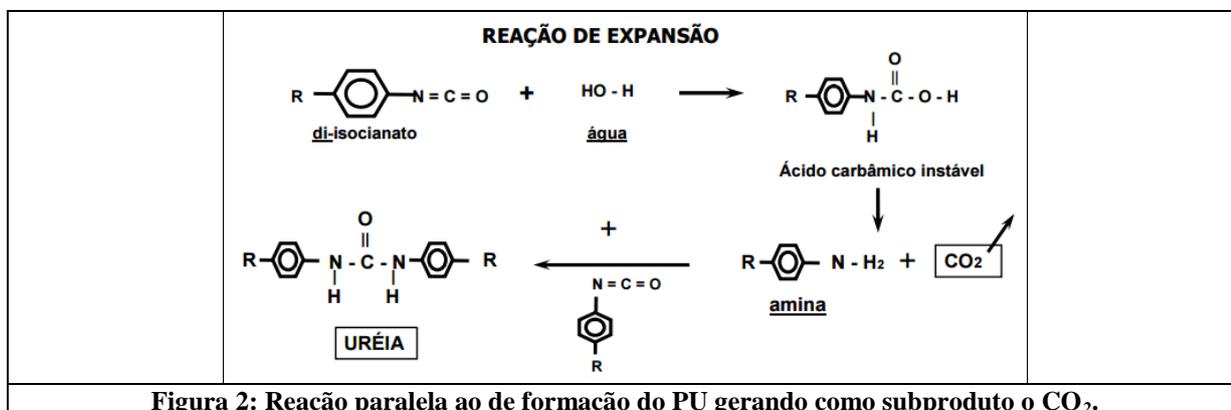


Figura 2: Reação paralela ao de formação do PU gerando como subproduto o CO_2 .

Nesta etapa do projeto que envolve a determinação do alcance da proteção catódica em falhas no revestimento térmico, são apresentados os ensaios realizados em laboratório que visaram avaliar as características da espuma de PU utilizada nesse sistema de revestimento. Foram realizados testes de absorção de água, permeação de íons, degradação da espuma sob aquecimento, avaliação por microscopia e sua adesão em função das condições de umidade da superfície metálica.

Metodologia

Um estudo sobre as características da espuma de PU quando submetida a situações de campo, onde estão envolvidas alcalinidade, presença de íons e umidade do solo, além da temperatura de transporte, foi realizado no Laboratório de Corrosão e Proteção (LACOR) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) a fim de obter informações sobre o comportamento desse polímero como revestimento térmico de dutos. Com isso quatro ensaios foram realizados em espumas de PU, descritos a seguir:

a) Absorção de H₂O

A metodologia para esse ensaio seguiu parte do escopo da norma britânica BS EM 253:2003 (3). O teste foi realizado numa amostra de PU da marca ISOPLUS em formato cubo com aresta de 25 mm. A massa inicial (m_0) da amostra foi determinada com precisão de 0,01 g e o volume original (V_0) determinado com precisão de 0,1 mL. Para esse teste é exigido o ensaio em triplicata (3).

Três amostras foram imersas em água à temperatura de 100°C e outras três em 80°C (temperatura dos dutos de transporte) por 90 minutos, V_1 foi medido na sequência. Em seguida, as amostras foram imediatamente imersas em água à temperatura de 23 +- 2 °C por 60 minutos (**Figura 3**). A água de superfície foi retirada através do contato com um tecido (e.g. Kleenex No 7101 ou similar) por 3 a 5 segundos sucessivamente em cada lado da espuma. E, por fim, a massa (m_1) foi determinada.

A porcentagem de água absorvida foi calculada pela seguinte fórmula:

$$\frac{m_1 - m_0}{V_0 * \rho} * 100\% \quad (i)$$

Onde:

m_0 : massa da amostra antes do teste, em g.

m_1 : massa da amostra depois do teste, em g.

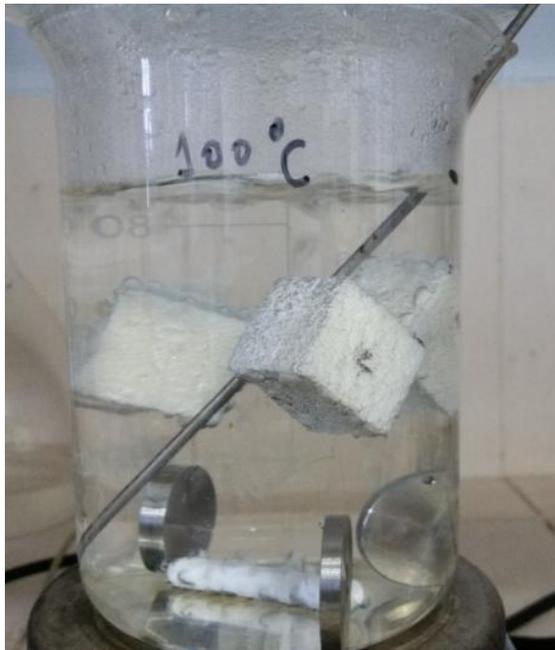
ρ : densidade da água, em g/mL.

V_0 : volume original da amostra, em mL.

V_1 : volume da amostra após os 90 min de imersão, em mL.

Segundo a norma britânica, a absorção de água depois de 90 minutos de imersão em água à temperatura de 100°C não deve exceder 10% do volume original, ou seja, deve respeitar a inequação abaixo:

$$\frac{V_1 - V_0}{V_0} * 100\% < 10\% \quad (ii)$$



a.



b.



c.

Figura 3: Células de imersão das espumas de PU.
a. Espumas de PU à 100°C (tempo de 90 minutos);
b. Espumas de PU à 80°C (tempo de 90 minutos);
c. Espumas de PU à 23°C (tempo de 60 minutos).

b) Permeação de íons

Neste ensaio foi usada uma célula de acrílico possuindo dois compartimentos que se interligam por um orifício de diâmetro 18,6 mm. No primeiro compartimento (C1) verteu-se solução de NaCl 3,5 % p/p e no segundo compartimento (C2), água destilada, conforme **Figura 4**. Entre os dois compartimentos foi colocada a espuma de PU com duas diferentes espessuras, 11 mm e 4,2 mm. Através desse ensaio, íons de Na^+ e de Cl^- tendem a permear através espuma de PU na direção do C2, devido à diferença de concentração entre os compartimentos (concentração C1 > concentração C2) (vide **Figura 5**). Um medidor de condutividade foi colocado no C2 para avaliar a permeação dos íons (**Figura 6**). O tempo de acompanhamento desse ensaio foi de 12 dias.

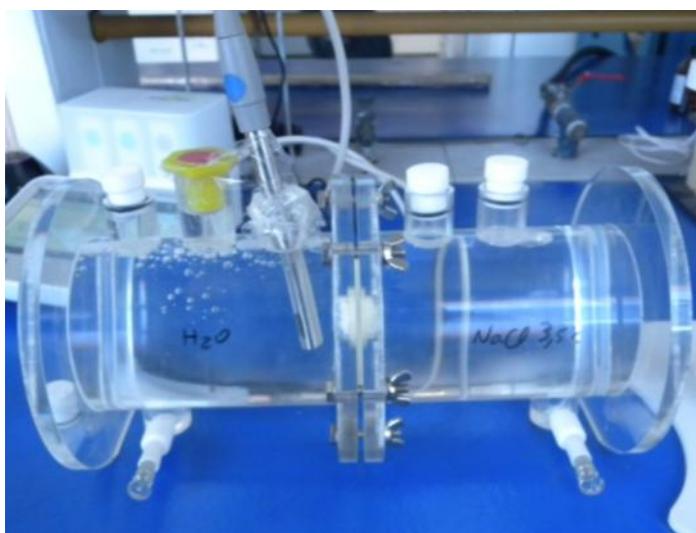


Figura 4: Célula de acrílico com dois compartimentos interligantes: C1 com NaCl 3,5% (direita) e C2 com água destilada (esquerda).

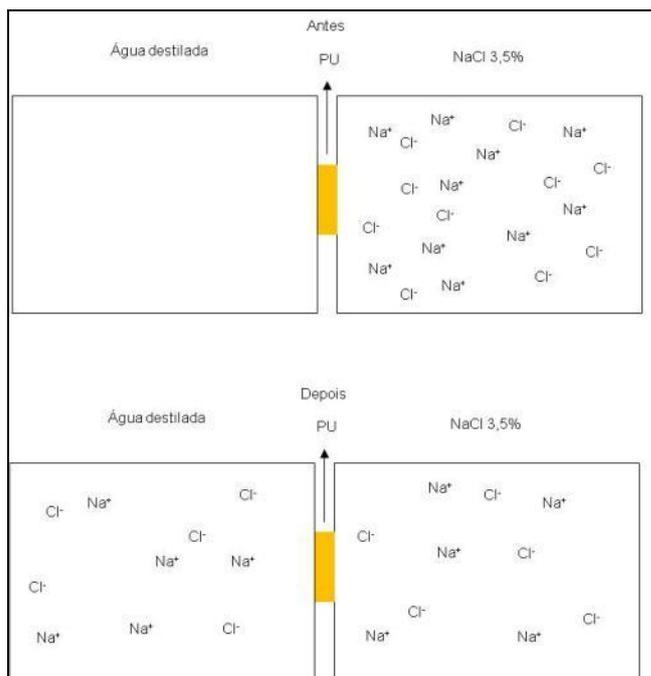


Figura 5: Caminho de permeação dos íons através da espuma de PU.

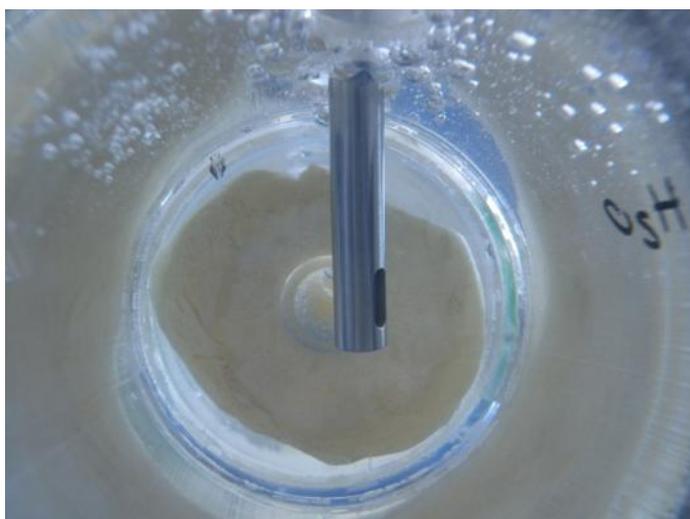


Figura 6: Medidor de condutividade localizado no C2.

c) Degradação sob aquecimento

Três soluções foram preparadas para a realização desse ensaio: NaCl 3% pH 7, NaCl 3% pH 9 e NaOH 0,1 M pH13. Espumas de PU, em formato de cubo de aresta 16 mm, foram amarradas em nylon com âncoras (sistema de fixação de inonel usado para afundar o PU nas soluções). Em *erlenmeyers* de 250 mL foram vertidas as soluções e duas temperaturas de trabalho foram mantidas durante o ensaio: 80°C e temperatura ambiente.

Dessa forma foi montada a matriz de ensaio seguindo a **Tabela 1**, totalizando seis diferentes meios aquosos. Para cada meio foi colocada uma espuma de PU com o sistema de âncora. (**Figura 7**).

Tabela 1: Matriz do ensaio de degradação.

Meio	pH	Temperatura (°C)
NaCl 3%	7	Ambiente
		80
NaCl 3%	9	Ambiente
		80
NaOH 0,1M	13	Ambiente
		80

Após a exposição aos meios especificados na matriz, as espumas passaram pelo processo de metalização junto com uma espuma que não foi ensaiada, denominada “branco”, para posterior caracterização e comparação em escala microscópica.

A metalização se baseia por um processo de deposição por plasma de Argônio (Ar) dentro de uma câmara mantida à pressão de gás Ar entre 6 e 8 mbar, e com corrente entre 18 e 20 mA ao longo de 120 s (**Figura 8**). Com os parâmetros atingidos, a câmara é capaz de ionizar as moléculas de Ar que atingem um alvo de Ouro (Au) se desprendendo de sua matriz e caindo no substrato (PU). A metalização não interfere na característica do material que se quer observar em microscópio eletrônico de varredura (MEV), sendo um processo fundamental para a identificação da estrutura de materiais não condutores, como é o caso do PU.



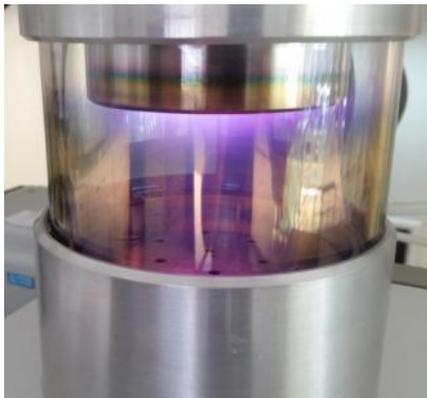
Figura 7: Espuma de PU imersas em soluções de NaCl 3% pH 7, NaCl 3% pH 9 e NaOH 0,1M pH 13:
a. Temperatura ambiente;
b. Temperatura de 80°C.



a.



b.



c.



d.

Figura 8: Equipamento usado na metalização do PU:

- a. Pressão entre 6 e 8 bar;
- b. Corrente entre 18 e 20 mA;
- c. Ionização do gás de Ar;
- d. Metalizador (processo em 120 s).

d) Capacidade de fixação em função da umidade no aço

Um spray de PU comercial da marca Chemicolor foi aplicado em placas de aço-carbono (50 mm x 30 mm) para avaliar a porosidade da espuma formada e sua capacidade de fixação no aço nas condições da superfície do aço descritas abaixo:

- Placa de aço-carbono com superfície jateada, limpa e seca;
- Placa de aço-carbono com superfície jateada, limpa e úmida (gotas de água);
- Placa de aço-carbono sem qualquer tratamento de superfície.

O jateamento se deu com o uso de microesferas de vidro com granulometria 220 à 600 μm e a limpeza foi procedida segundo a norma ASTM G1 (4). Para cada condição acima utilizaram-se três placas (triplicata). Os corpos de prova (cps) foram colocados dentro de pequenas caixas para limitar o crescimento da espuma, segundo **Figura 9**. Após a preparação e alocação dos cps, a espuma de PU foi aplicada na superfície de cada uma e as caixas foram

vedadas para evitar vazamento e limitar o crescimento do PU. Observações macroscópicas foram realizadas no final desse ensaio.



Figura 9: Da esquerda para a direita: superfície tratada e seca (3 cps), superfície tratada e úmida (3cps) e superfície sem tratamento (3 cps).

Resultados e discussão

Para avaliação do comportamento da espuma de poliuretano (PU) utilizada como revestimento térmico em dutos quanto à alcalinidade, presença de íons, umidade e alta temperatura, foram realizados quatro ensaios em laboratório. A seguir são discutidos os resultados encontrados:

a) Absorção de H₂O

Na **Tabela 2** são apresentados os dados referentes às massas e aos volumes com os respectivos desvios padrão no ensaio à temperatura de 100°C e, na **Tabela 3**, os dados do ensaio à temperatura 80°C (temperatura simulando dutos com óleo quente). Pode-se observar que o valor mínimo de 10% ultrapassa no que diz respeito ao excesso de H₂O absorvida em relação ao volume original em ambas as temperaturas, segundo a BS EM 253:2003 (3).

Tabela 2: Dados obtidos no ensaio de temperatura 100°C.

Amostra	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Volume V ₀ (mL)	Volume V ₁ (mL)	Absorção de água (ii)
1	0,80	1,82	19,5	23,6	21
2	0,63	1,31	16,7	21,1	27
3	0,81	1,96	18,9	25,5	35
Desvio Padrão	0,10	0,34	1,5	2,2	6,9

Tabela 3: Dados obtidos no ensaio de temperatura 80°C.

Amostra	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Volume V ₀ (mL)	Volume V ₁ (mL)	Absorção de água (ii)
1	0,65	0,82	15,5	17,7	15
2	0,76	1,06	18,8	20,9	11
3	0,73	1,01	17,3	19,4	12
Desvio Padrão	0,06	0,13	1,7	1,6	1,8

Observando as **Tabelas 4 e 5**, o valor médio da absorção de H₂O ocorreu em maior proporção no ensaio com temperatura de 100°C (5,14 %) uma vez que houve a degradação da espuma, observado pela mudança de sua coloração (mais amarelada), possibilitando maior penetração de água.

Tabela 4: Absorção de H₂O – ensaio a 100°C.

Amostra	% de H ₂ O absorvida (i) - 100°C
1	5,24
2	4,07
3	6,11
Média	5,14
Desvio Padrão	1,02

Tabela 5: Absorção de H₂O – ensaio a 80°C.

Amostra	Porcentagem de H ₂ O (i) - 80°C (%)
1	1,09
2	1,59
3	1,59
Média	1,42
Desvio Padrão	0,29

b) Permeação de íons

Observando a **Figura 10**, pode-se dizer que a permeação de íons sobre a espuma de PU foi desprezível e, mesmo a aparente diferença de permeação na parede de menor espessura (4,2 mm), foi muito pequena. A diferença dos valores de condutividade entre o compartimento com NaCl 3,5% e aquele com água destilada ficaram na ordem de grandeza de 10⁴ μS cm⁻¹. Ou seja, com essa diferença pode-se dizer que, no tempo de 12 dias de ensaio, a permeação de íons Cl⁻ e Na⁺ ocorreu de forma pouco significativa.

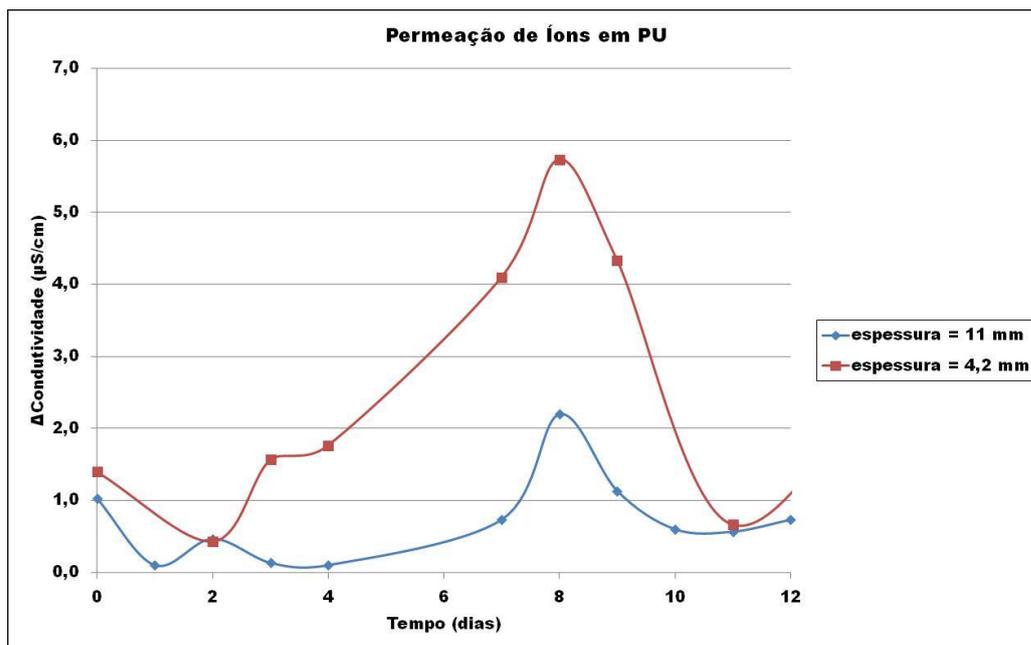


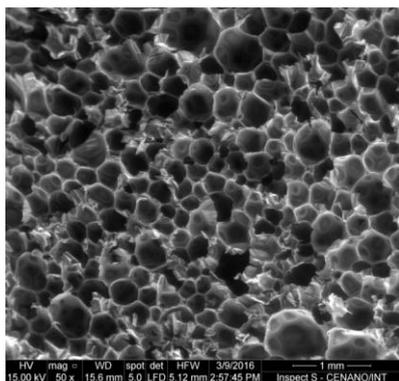
Figura 10: Gráfico comparativo da permeação de íons com o tempo.

c) Degradação sob aquecimento

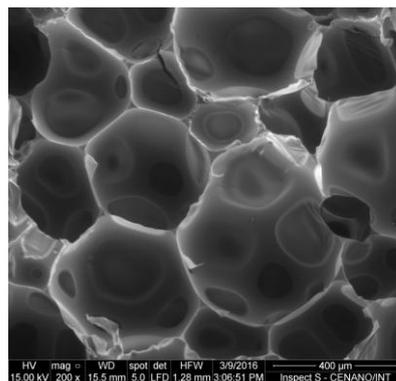
Após os 30 dias de ensaio, as espumas de PU foram retiradas dos *erlenmeyers*, secados com auxílio de papel toalha e avaliados macroscopicamente e microscopicamente (MEV). Na visão macroscópica pode-se dizer que todas as espumas submetidas ao aquecimento à 80°C apresentaram coloração amarelada, enquanto que as submetidas à temperatura local do laboratório mantiveram a coloração original.

A **Figura 11** apresenta as imagens com 50x e 200x de aumento do PU não ensaiado (“branco”). Observa-se uma estrutura circular indicando os poros do polímero. Nas imagens da **Tabela 6**, observa-se na temperatura de 80°C a espuma de PU apresenta um aspecto de maior degradação em relação à temperatura ambiente e ao “branco”.

Com relação ao pH, a **Tabela 6** mostra as imagens em temperatura ambiente com aumento de 200x, pode-se dizer que a alcalinidade influencia no perfil dos poros da espuma de PU, deixando-os menos circulares. Esta mudança na geometria e simetria dos poros poderia criar um caminho preferencial para o eletrólito como visto no ensaio de absorção (absorção de H₂O a 100°C maior que a 80°C). À temperatura de 80°C, o pH 7 parece influenciar a estrutura do polímero, degradando-o.



a.

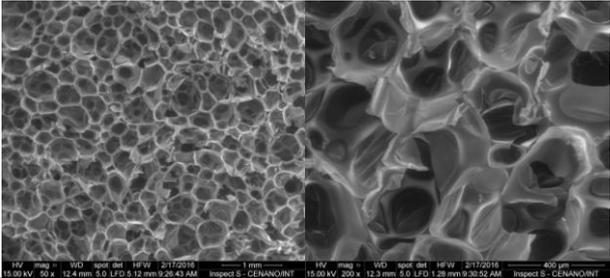
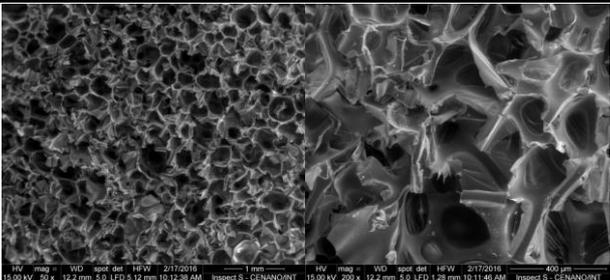


b.

Figura 11: Imagens referentes ao “branco” de PU. Lado esquerdo 50x e lado direito 200x.

Tabela 6: Imagens em aumento de 50x e 200x do PU obtidas no MEV.

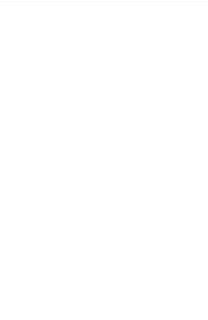
Meio	pH	Temperatura (°C)	Imagens (50x e 200x)	
NaCl 3%	7	Ambiente		
		80		
NaCl 3%	9	Ambiente		
		80		

NaOH 0,1M	13	Ambiente	
		80	

d) Capacidade de fixação em função da umidade no aço

A **Tabela 7** apresenta a vista superior das imagens, antes e depois da aplicação do PU. Observa-se na superfície tratada e úmida que o crescimento do PU foi prejudicado pela presença de água nos cps e que apresentou um perfil mais poroso. Isto ocorreu possivelmente devido à reação paralela de formação de CO_2 , de acordo com a literatura (2) e **Figura 2**. O crescimento do PU nos cps cuja superfície estava sem tratamento assemelhou-se ao crescimento dos cps com tratamento e secos.

Tabela 7: Vista superior dos cps antes da aplicação do PU e após a formação da espuma.

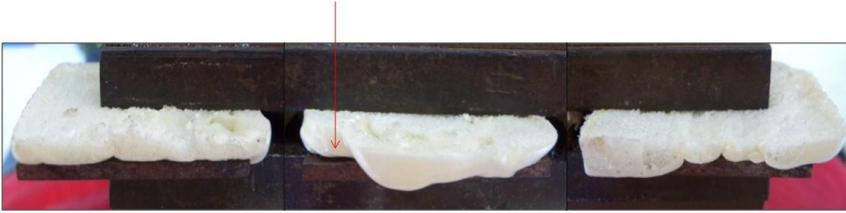
Condições dos Cps		Imagens		
		Cp - I	Cp - II	Cp - III
Com tratamento/Superfície seca	Antes			
	Depois			

	Após	
Com tratamento/Superfície úmida	Antes	
	Após	
Sem tratamento	Antes	



Com relação à **Tabela 8**, pode-se dizer que, em geral, os cps com tratamento e presença de umidade obtiveram maior dificuldade de fixação do PU ao aço (setas vermelhas) quando comparados aos outros casos dos cps (com tratamento/seco e sem tratamento). Uma explicação para essa dificuldade também poderia ser a formação da reação paralela gerando como subproduto o CO_2 (2). A reação que forma o polímero começa na interface substrato/PU, logo bolhas de CO_2 formadas nessa interface reduziram a área de contato físico da espuma com o substrato, podendo comprometer a adesão do mesmo no aço. Além disso, como é visto na imagem, em poucas horas houve formação de corrosão por baixo do revestimento térmico.

Tabela 8: Vista lateral da formação e fixação do PU no aço.

Condições dos Cps	Imagens
Com tratamento/Superfície seca	
Com tratamento/Superfície úmida	
Sem tratamento	

Conclusões

A fim de avaliar as características da espuma de PU, usadas em dutos protegidos catodicamente como revestimentos térmicos, quatro ensaios foram realizados em laboratório para avaliação do seu comportamento frente às situações de campo (alcalinidade, presença de íons, umidade e alta temperatura). Diante dos resultados encontrados nesse trabalho, podem-se concluir os seguintes fatos:

- Ao aplicar o PU em dutos de aço, é importante evitar que os dutos estejam úmidos antes da aplicação por dois motivos: por facilitar a formação de CO_2 durante a reação da espuma, aumentando as chances de criar caminhos preferenciais para o eletrólito e por diminuir a adesão do PU no aço. Este último previne processos corrosivos sob o revestimento já nas primeiras 24 horas.
- A permeação de íons (Na^+ e Cl^-) em espumas de PU ocorreu de forma pouco significativa em espessuras de 11 mm e 4,2 mm, em temperatura ambiente. Normalmente, quando se utiliza revestimento térmico composto por PU, a espessura é na ordem de 80 mm, o que dificultaria mais a troca iônica em temperatura ambiente. Um fator ainda em fase de estudo seria a utilização de um gradiente de temperatura que poderia promover a permeação de íons.
- Através de uma análise macro e microscópica, a temperatura de 80°C foi importante fator na degradação do PU (estruturas com coloração amarelada) quando comparado à temperatura ambiente (coloração original). A alcalinidade, em temperatura ambiente, influenciou no perfil dos poros da espuma de PU, deixando-os menos circulares e apresentando maior degradação. Essa mudança do perfil poroso do PU poderia criar um caminho preferencial para permeação de fluidos, causando uma maior absorção de eletrólito, como visto no ensaio de absorção (absorção de H_2O a 100°C maior que a 80°C). A temperatura parece ser um fator de degradação mais intenso comparado ao fator pH.

Referências Bibliográficas

- (1) NUNES, L. P, Fundamentos de Resistência à Corrosão, Rio de Janeiro: Interciência: IBP: ABRACO, 2007.
- (2) NIXON, R.; SCHILLING, M.; “*How Not To Perform a Failure Analysis*”, NACE Corrosion Conference & Expo, Paper No.09022, 2009.
- (3) BRITISH STANDARD EM 253:2003 District heating pipes — Preinsulated bonded pipe systems for directly buried hot water networks — Pipe assembly of steel service pipe, polyurethane thermal insulation and outer casing of polyethylene, 2003.
- (4) ASTM International Designation G1-03, “*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*”, 2003.