

EFEITOS DO CO₂ E CICLOS DE PRESSÃO EM REVESTIMENTOS COMPÓSITOS ANTICORROSIVOS

Discentes:

Áquila V. Nascimento – Candidato DSc – Ensaios de pressão, revisão literatura, discussão
Larissa A. Gouvêa - Bolsista IC/PRH 35 – Absorção de água
Thiago C. da Silva - Mestre, atual Professor IFRJ - DMA

Colaboradores:

Adriana Rocha – Professora UFRJ - DRX
Edilea M.A. Silva – técnica em química – preparação de amostras, soluções e reagentes
Elaine Felix – atual Professora UFRRJ – espectroscopia IV
Flávio V.V. Souza – Pesquisador LNDC - DMA, preparação de amostras, discussão e edição
Joaquim P. Quintela – Consultor Petrobras - material e contextualização
Júlio C. dos Santos – técnico mecânica – operação autoclaves
Cleison F. C. do Nascimento – técnico petróleo e gás – microscopias
Merlin C. E. Bandeira e Rogaciano M. Moreira – Pesquisadores LNDC - gerenciamento ensaios em autoclave, OLI
Rafael Amaral – atual Professor UFRGS – medidas de permeabilidade ao CO₂
Rodrigo R.A. Garcia - Pesquisador LNDC - discussão e edição,

Supervisão:

Isabel C.P. Margarit-Mattos



POSICIONAMENTO DO PROBLEMA

Revestimentos anticorrosivos compatíveis com ambientes altamente agressivos mobilizam P&D.

Protocolos multitempo : → classificar desempenho

→ compreensão razões de falha

→ guia para desenvolvimento de produto

OBJETIVO:

Avaliar aspectos de formulação que ainda merecem atenção no desempenho de revestimentos comerciais, considerados de alto desempenho, para o caso de aplicação sob ciclos de pressão, alta temperatura e na presença de CO₂.

JUSTIFICATIVA:

As variações de pressão e contato de materiais com CO₂ estão no contexto da indústria de petróleo, mas o interesse nesse tema se expande devido ao aumento de aplicações tecnológicas de CO₂ supercrítico, incluindo armazenamento e transporte.

INTERESSE

→ óleo e gás em processamento primário

→ usuários de equipamentos pressurizados
sujeitos a variações de pressão

→ dutos de elevação onshore

→ equipamentos associados ao transporte de CO₂
supercrítico (a depender da necessidade para controle
de corrosão)

LINHA DE INJEÇÃO
DE ÁGUA SEPARADA

LINHA DE
PRODUÇÃO

Fadiga por ciclos de pressão

- Pressurização → compressão do revestimento contra o metal
- Descompressão → tensão-deformação
- Gradientes de pressão → carga e descarga de gases e líquidos volumosos absorvidos

Deformação e estresse térmico vs Envelhecimento de revestimentos

Literatura sobre efeitos de pressão e ciclos de pressão

- Literatura há mais de duas décadas:
Silva et al., Electrochimica Acta 318 (2019) 989;
Bierwagen et al., POC, 39 (2000) 67; Zhang et al.,
POC 60 (2007) 335; Dang et al., Electrochimica
Acta 124 (2014) 80; Deflorian et al., Corrosion
Science 42 (2000) 1283
- Interesse mais recente devido exploração de
petróleo em águas profundas
- Literatura com revestimentos “modelo” visando
avaliar efeito do formato das cargas e tratamentos
de superfície
- Grande contribuição de grupos chineses: Meng et al.,
POC (2018, 2021), Corrosion Science (2014, 2015), J. Mater. Sci. Technol. (2021),
Liu et al., Mater. Sci. Technol. (2021)

CO₂

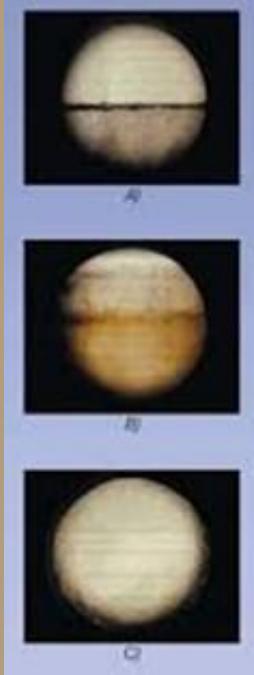
- Preocupação antiga indústria O&G
- Interesse aumenta devido à crescente aplicação tecnológica do CO₂ supercrítico e medidas para reduzir emissão de CO₂

Literatura

- Existe sobre interação do CO₂ supercrítico com polímeros abordando **propriedades físico-químicas** [Rindfleisch et al., 1996], efeito na **preparação de espumas** [Ling et al., 2022], na **funcionalização de nanopartículas** [Livi et al., 2022], entre outros
- **Diffícil literatura sobre os efeitos do CO₂ no envelhecimento de revestimentos**

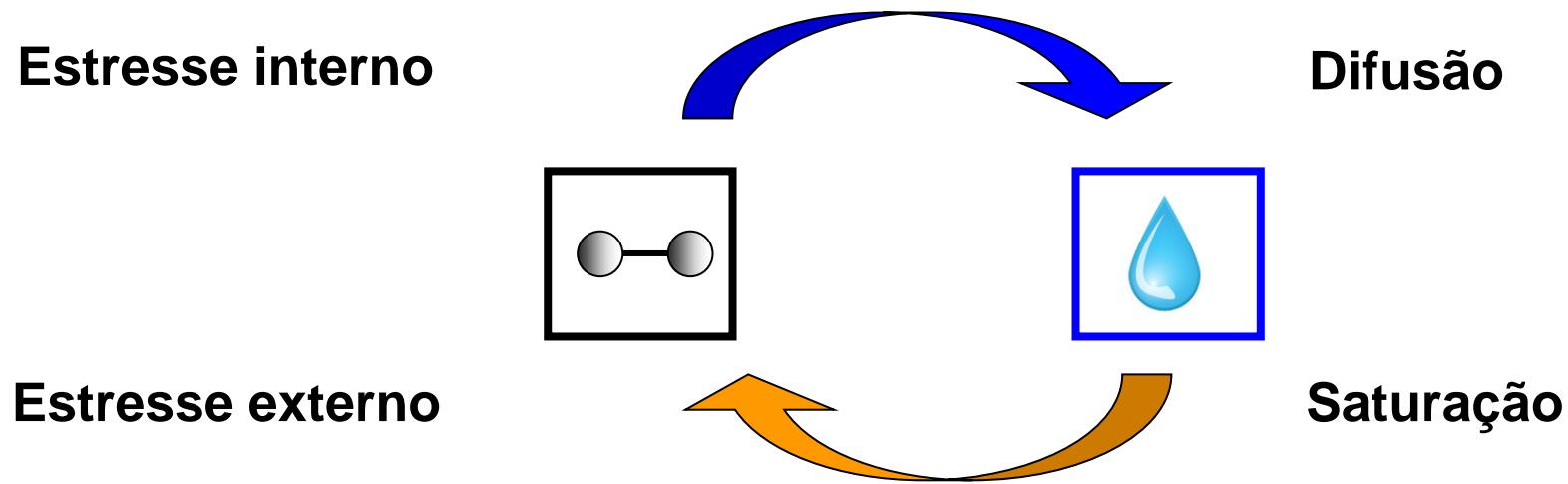
Particularidades

- Na descompressão: expansão de volume e criogenia
- Solubilização ou reatividade com material



O estresse no revestimento pode ser definido como:

- Elástico (EL) : deformação instantânea reversível
- Viscoelástico (VE) : deformação com relaxação reversível
- Viscoplástico (VP) : deformação com relaxação irreversível



Sinergia: $H_2O / \sigma / T$

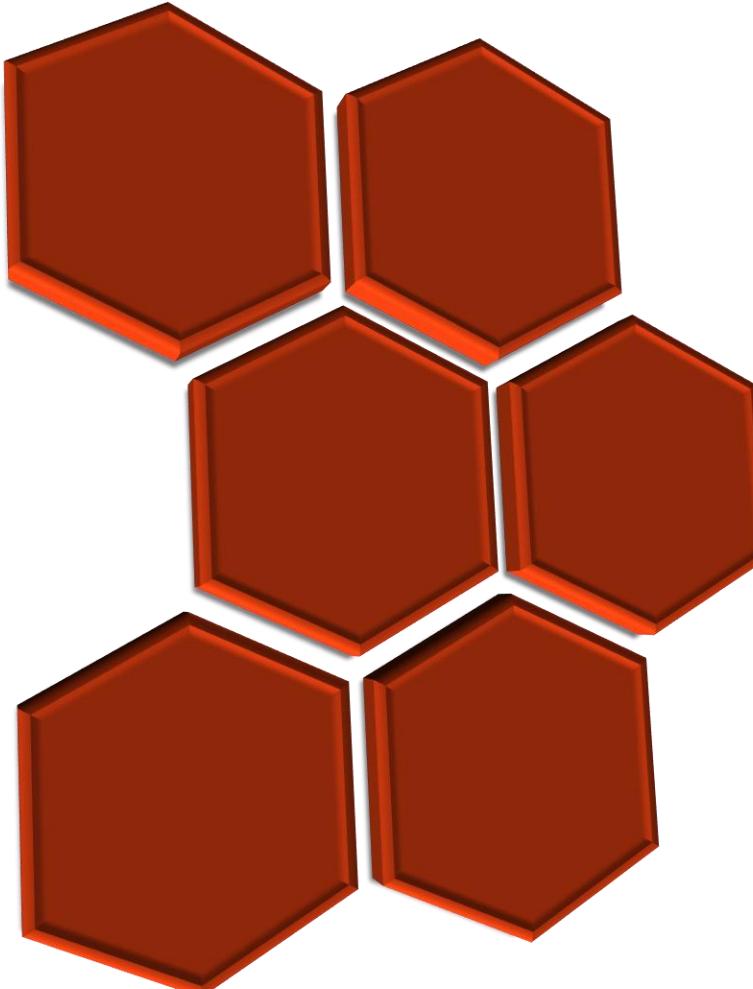


Durabilidade do revestimento

+

Ciclos de pressão com CO_2

EXPERIMENTAL

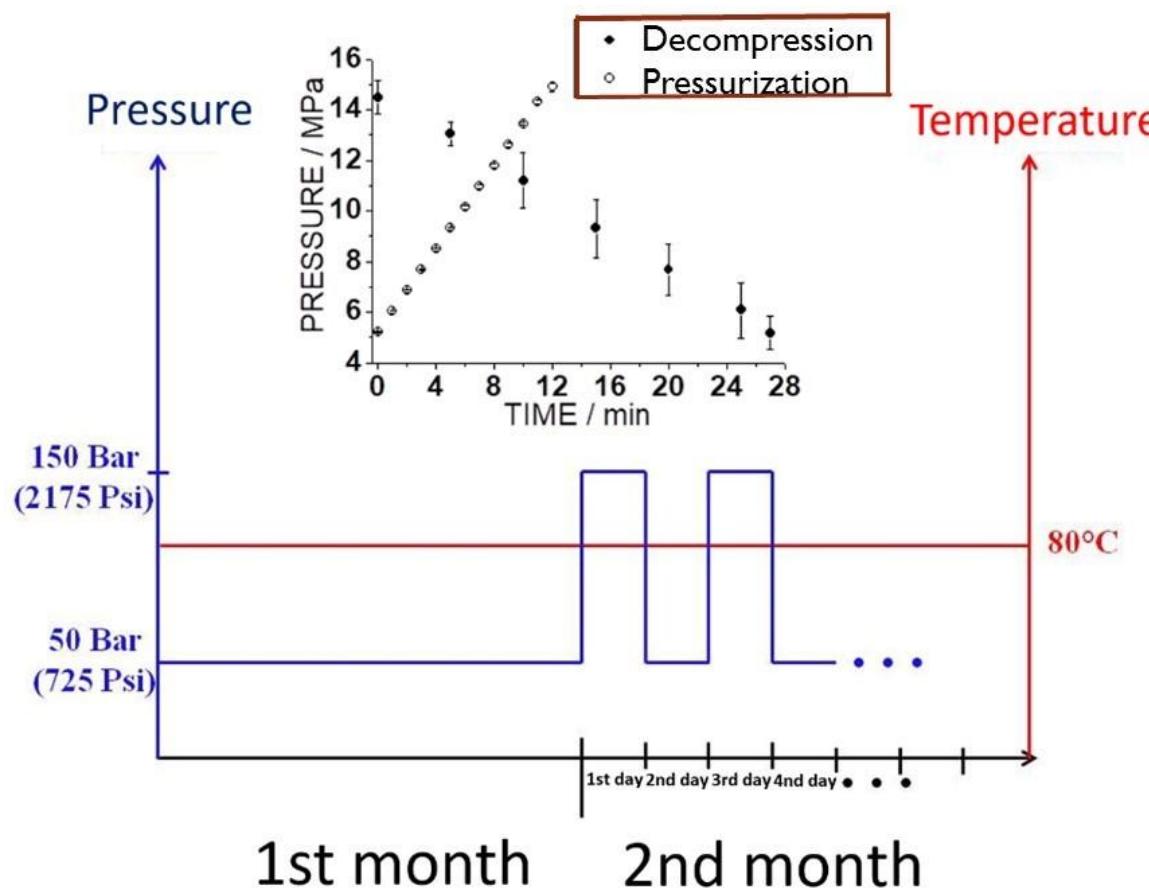


Coating	Dry Thickness (µm)	Composition	Residual Solids (%)	Indication for use
A	750-1000	100% solids. Modified epoxy resin, curing agent amine cycloaliphatic, reinforced with ceramics	66	Continuous immersion in aqueous solutions at elevated temperatures in the pH range 2-14; Heat exchangers, oil/gas and oil/water separators and condensate tanks.
C	1000	Modified epoxy resin reinforced with metal and ceramic.	71	Protection against erosion, abrasion, cavitation or corrosion. Resistant to stress caused by agents such as acids, caustic solutions, solvents, salts, gases.
D	450-800	Novolac epoxy resin reinforced with glass flakes.	42	Oil/water separators, heat exchangers, condensers, evaporators and hot water pumps.

Ciclos de pressão 50-150 Bar a 80°C:

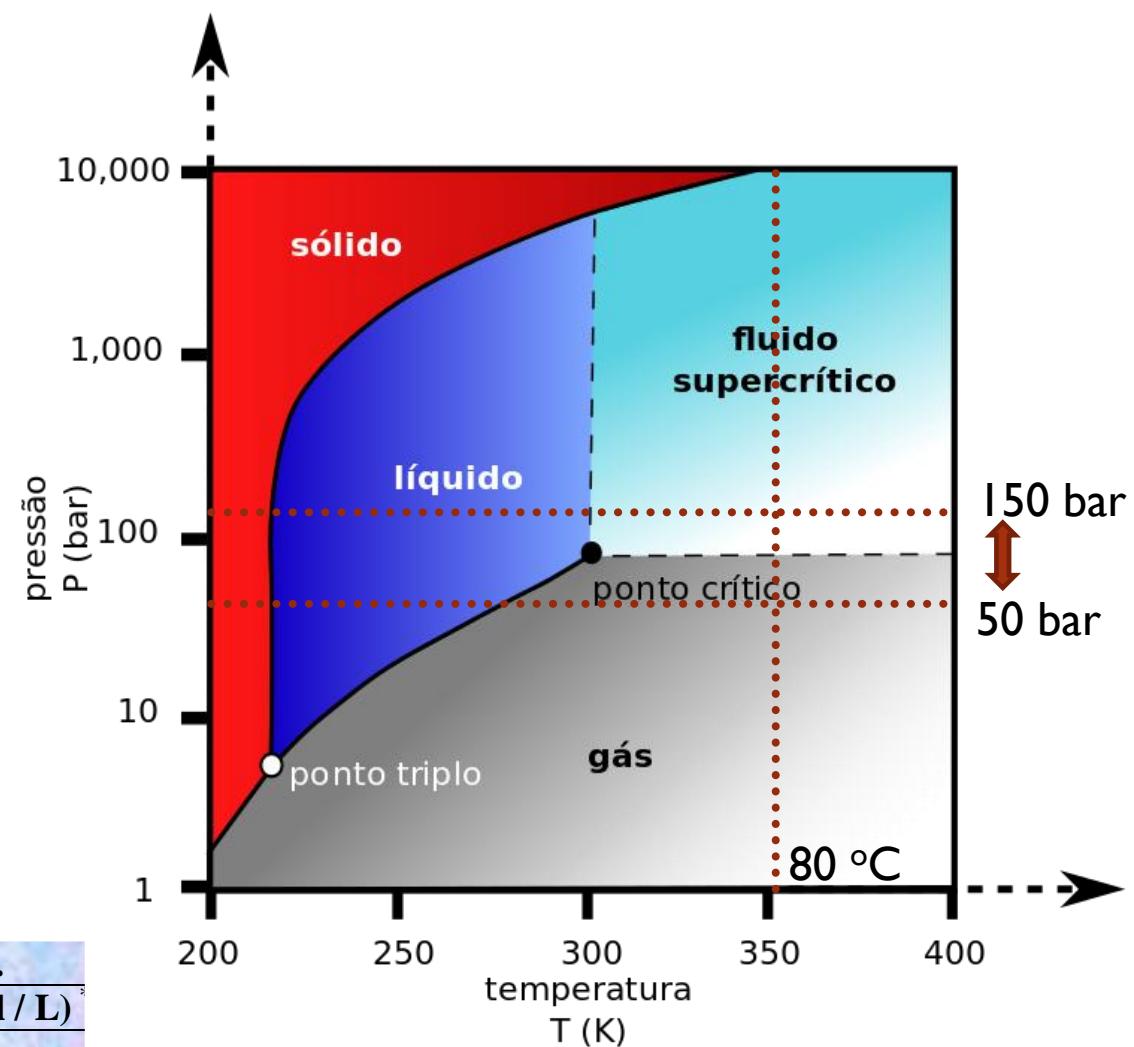
- duas autoclaves de 8 L: uma operando com N₂ e a outra com CO₂.
- duas amostras de cada revestimento / autoclave: uma na fase líquida e outra na fase vapor

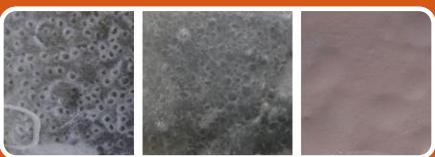
EXPERIMENTAL



Valores de pH, concentração de CO ₂ e N ₂ na fase líquida a 80 °C.		
Gás e pressão na autoclave	pH*	Concentração na fase líquida (mol / L)
CO ₂ , 50Bar	3,31	0,51
N ₂ , 50Bar	6,25	0,021
CO ₂ , 150Bar	3,3	1,13
N ₂ , 150Bar	6,23	0,058

*OLI STUDIO 9.2 Simulation Software for Electrolyte Chemistry





Avaliação de desempenho: grau de empolamento (ISO 4628-2), aderência por *pull off* (ASTM D 4541).



DMA: Propriedades viscoelásticas



Absorção de água: 25 °C e 80 °C (ASTM C1763)



Impedância eletroquímica: cinética de envelhecimento

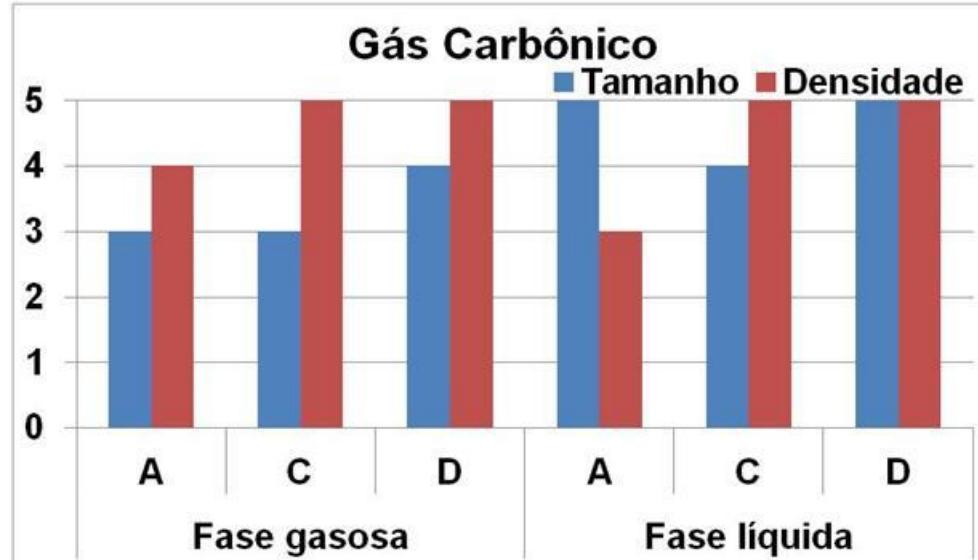
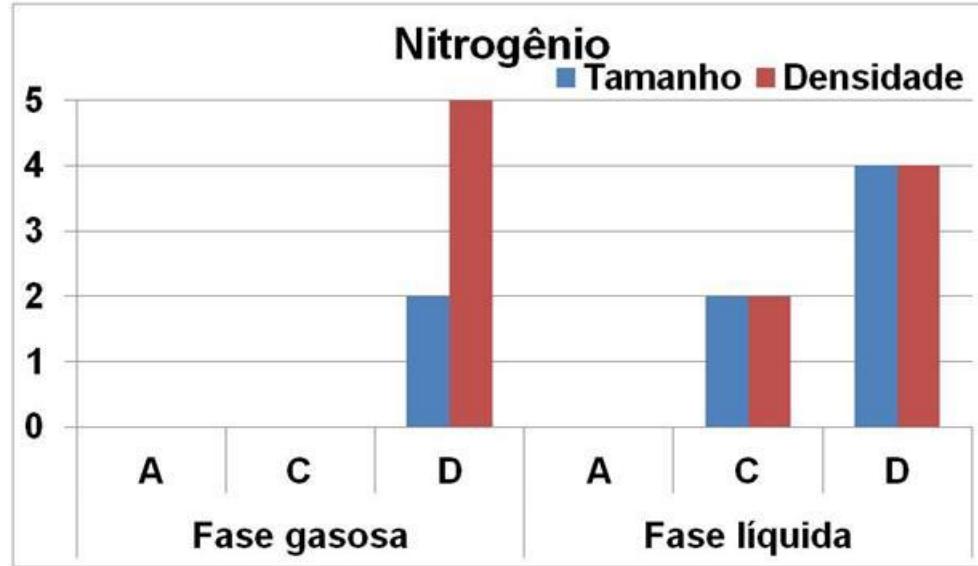


Permeabilidade ao CO₂ a 20 bar / 25 °C



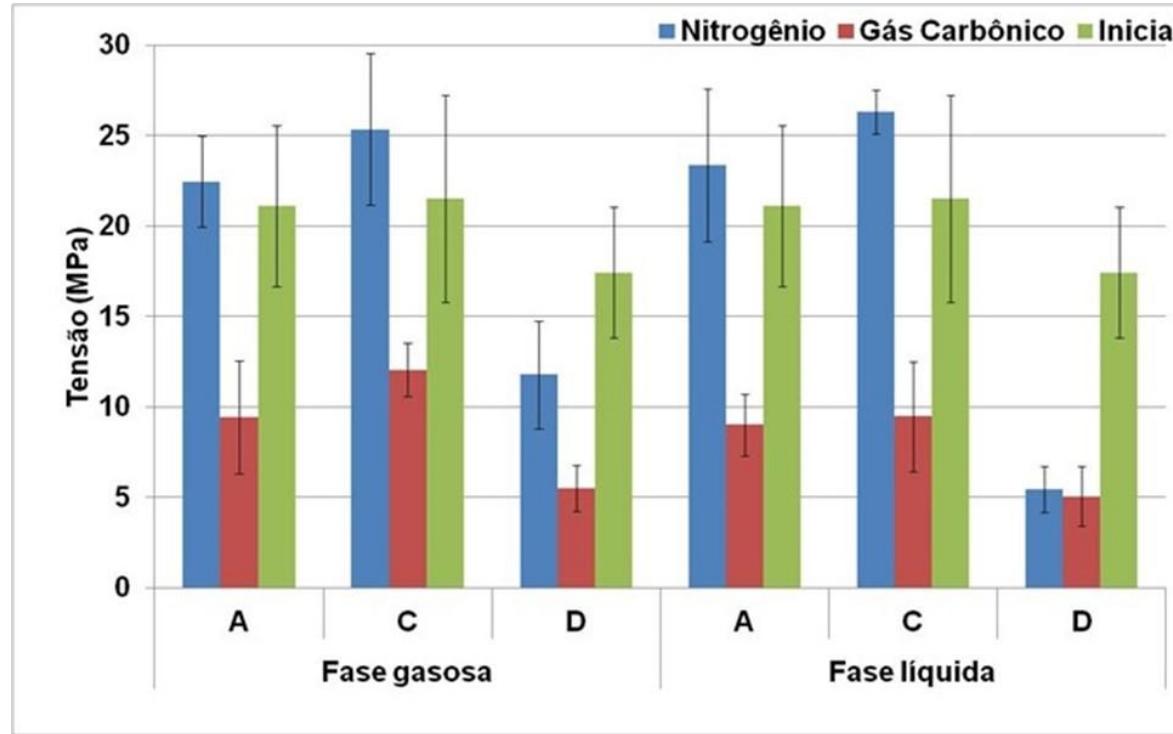
MEV + Tratamento de Imagem: microestrutura em corte transversal dos revestimentos, densidade e tamanho de vazios

RESULTADOS: EMPOLAMENTO

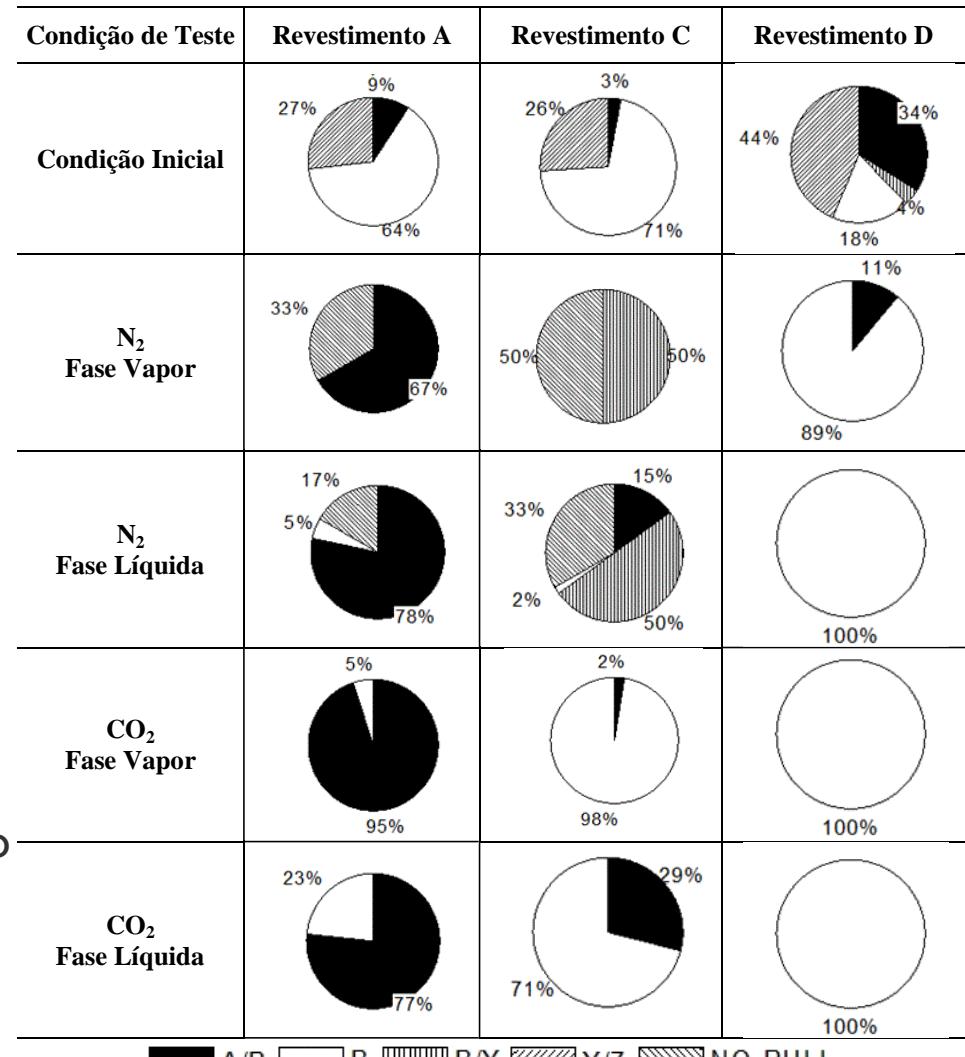


- **D mais suscetível** e A menos suscetível ao efeito da pressão
- Fase líquida mais agressiva que fase vapor: efeito sinérgico pressão + água
- CO₂ mais agressivo que N₂: efeito sinérgico pressão + água + CO₂

ADERÊNCIA POR PULL-OFF

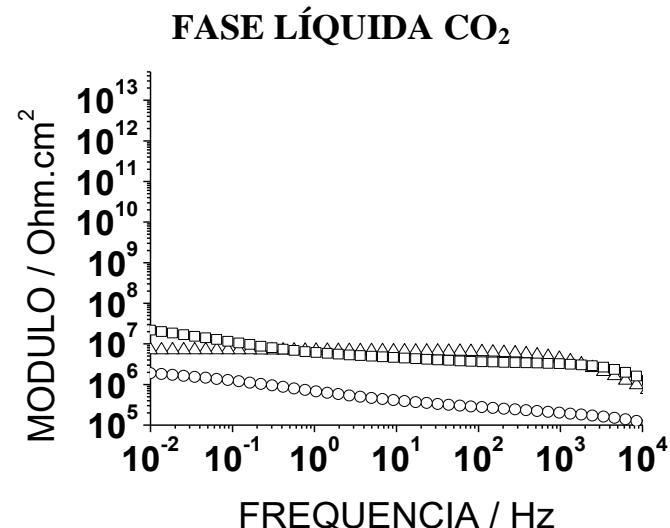
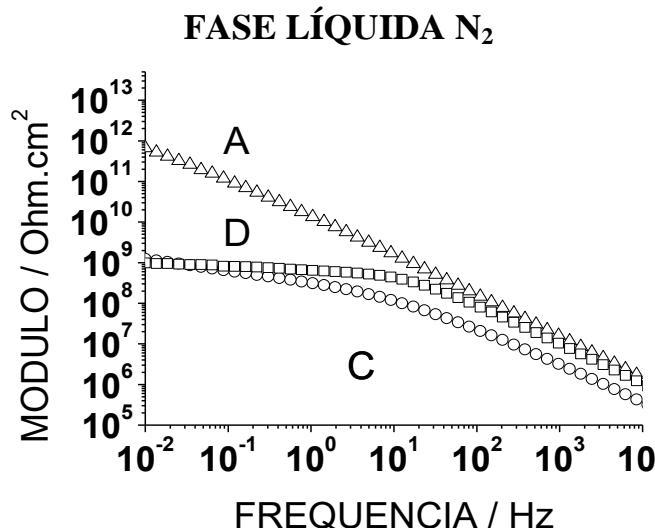
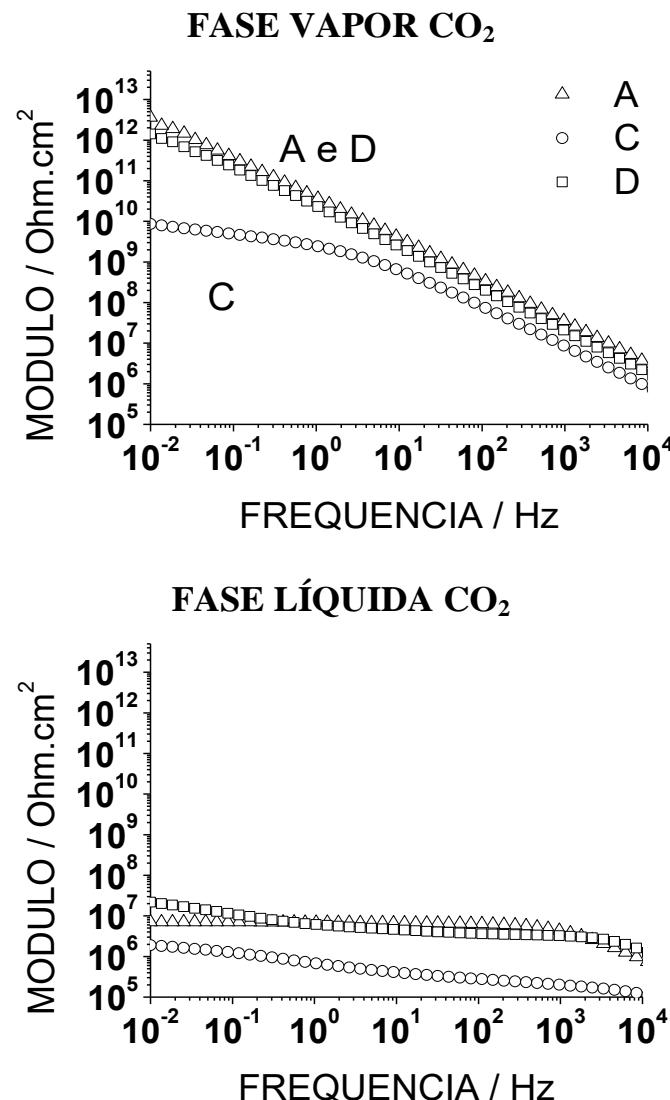
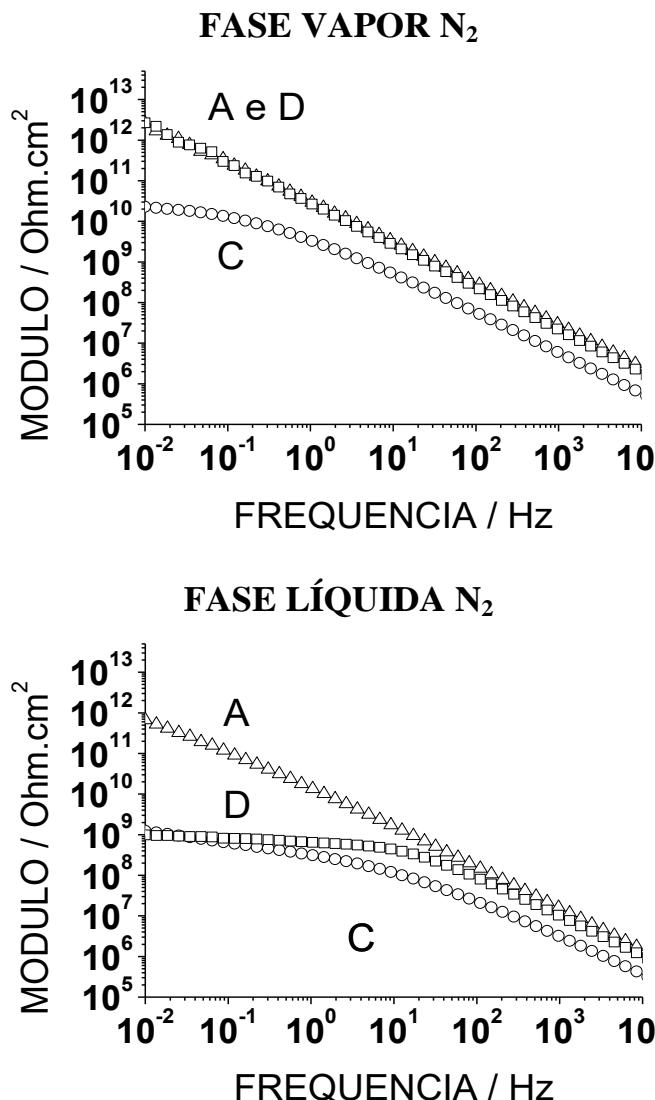


- A falha majoritariamente por aderência e **PERDE COESÃO** no meio com CO₂.
- C também **PERDE COESÃO** no meio com CO₂.
- D por ser muito suscetível aos efeitos de pressão e água, não deixa evidência sobre efeito do CO₂ nessas medidas.



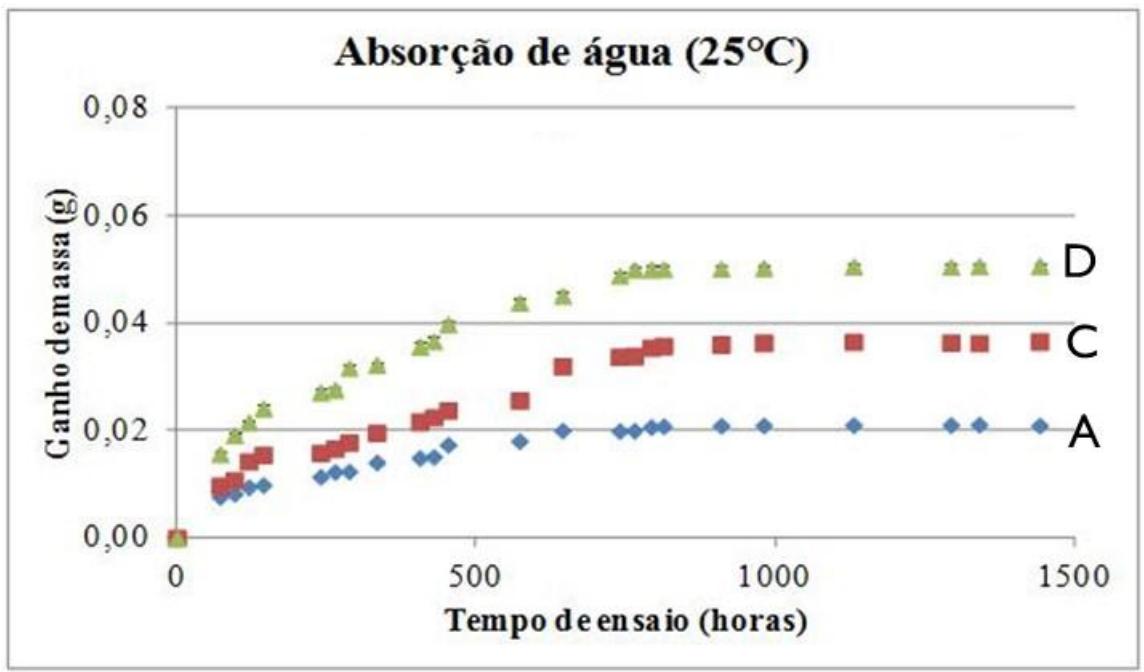
■ A/B ■ B ■ B/Y ■ B/Z ■ NO PULL

IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA – MÓDULO



- Avaliação do comprometimento das propriedades de barreira
- Fase vapor N₂ ≈ medidas iniciais
- Diferenças nas medidas iniciais devidas a componentes de formulação com diferentes constantes dielétricas
- Avaliação do envelhecimento deve ser feita pela mudança relativa na impedância em cada ensaio e não através da comparação dos valores absolutos
- **Envelhecimento mais significativo foi observado na fase líquida, D > C > A**

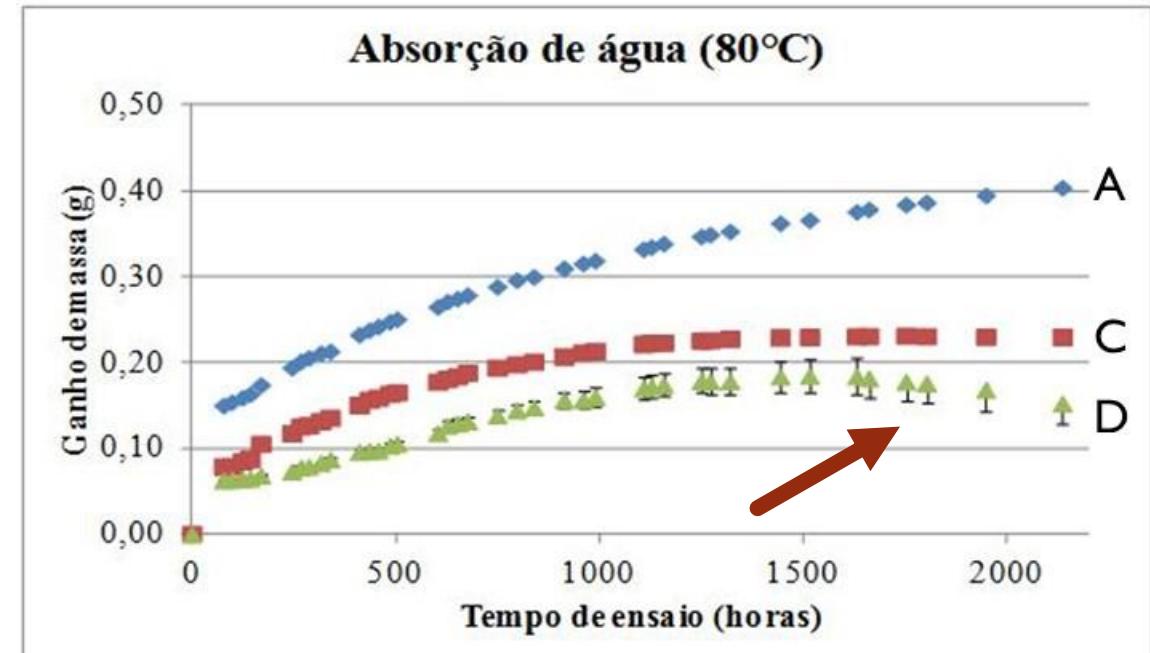
ABSORÇÃO DE ÁGUA A 25°C E A 80°C – EFEITO TÉRMICO



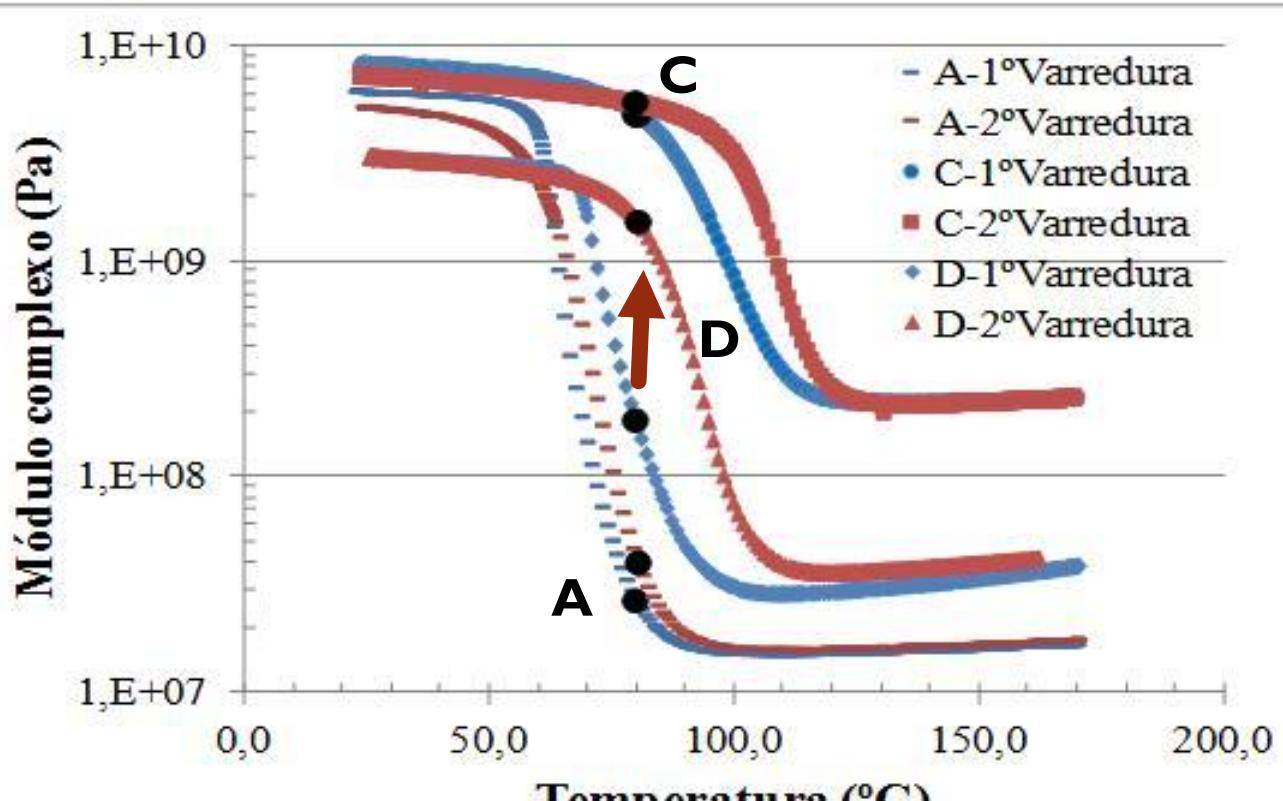
- Absorção de água sozinha não explica envelhecimento D > C > A.
- Ao final do ensaio D começa a perder massa.

Solubilização ou Mudança de estado?

- Platôs após 30 dias sugerem saturação com água
- D absorve mais água. A absorve menos água
- CUIDADO EXPERIMENTAL!**



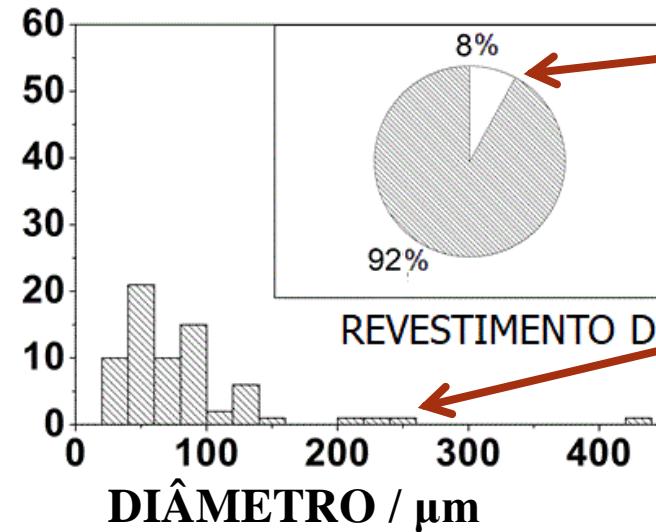
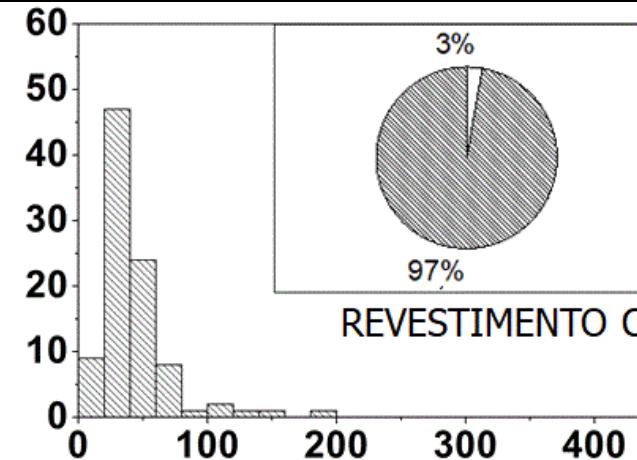
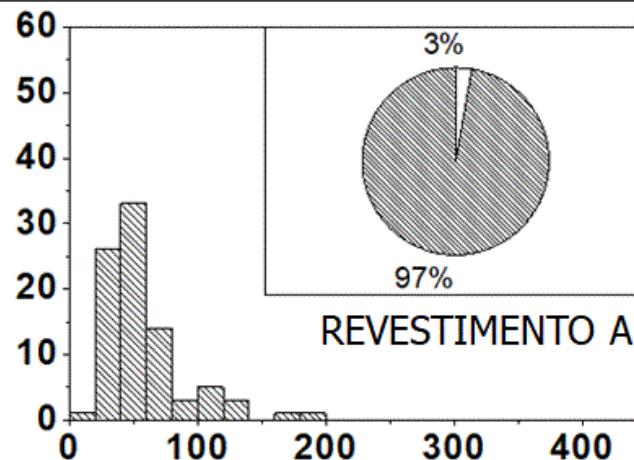
DMA COM DUAS VARREDURAS CONSECUTIVAS DE TEMPERATURA



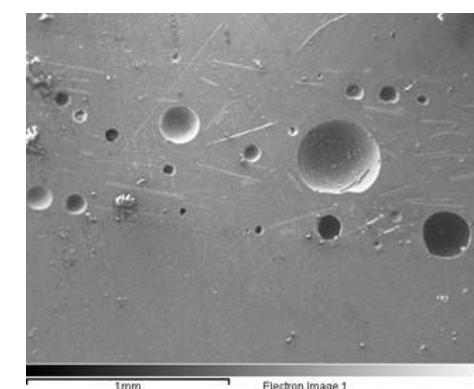
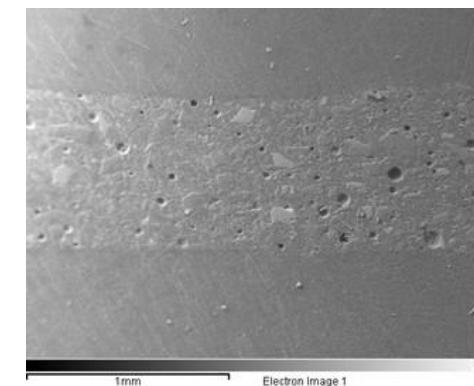
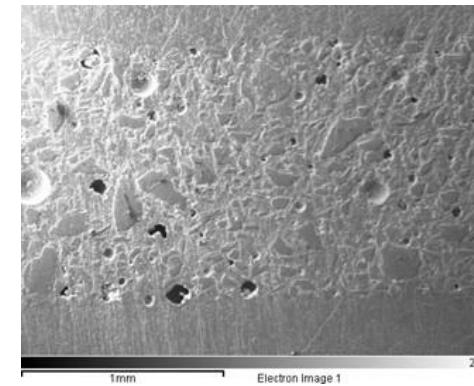
- Temperatura induz mudança de estado em D com enrijecimento.
 - DMA também explica inversão da absorção de água por A quando a temperatura aumentou de 20°C (estado vítreo) para 80°C (próxima do estado borrachoso).
 - A rigidez dos revestimentos é C > D > A
- Rigidez → Nucleação de Fissuras →**
- Perda de Coesão sob Estresse**
- A com Melhor Desempenho**
- C e D ???**

MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE VAZIOS

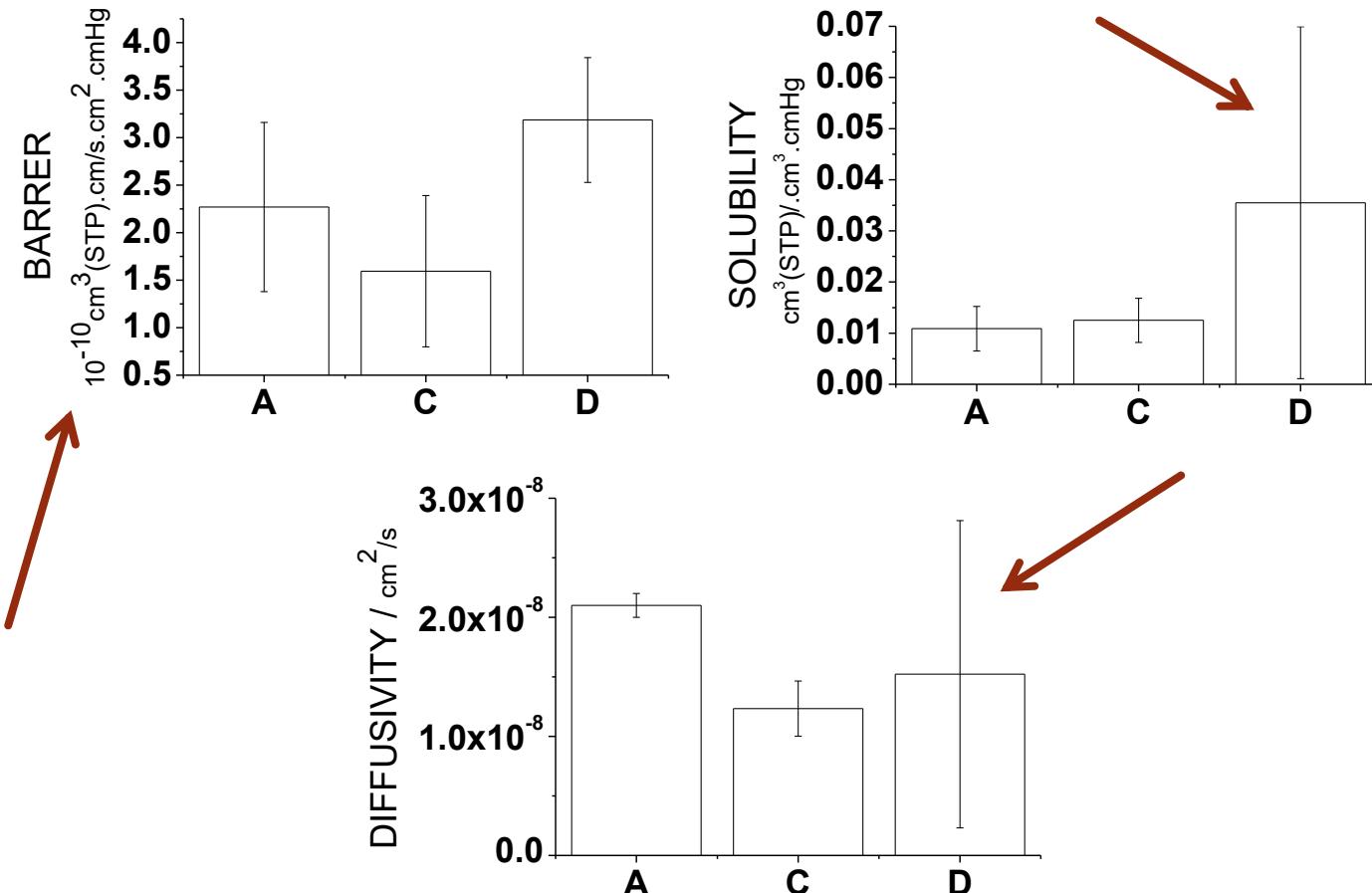
FREQUÊNCIA



D : maior densidade de vazios com baixa densidade de grandes vazios

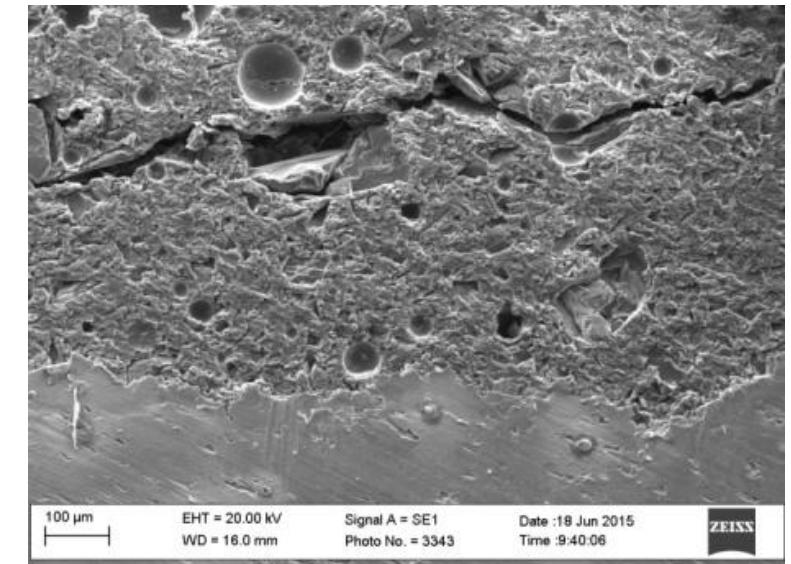
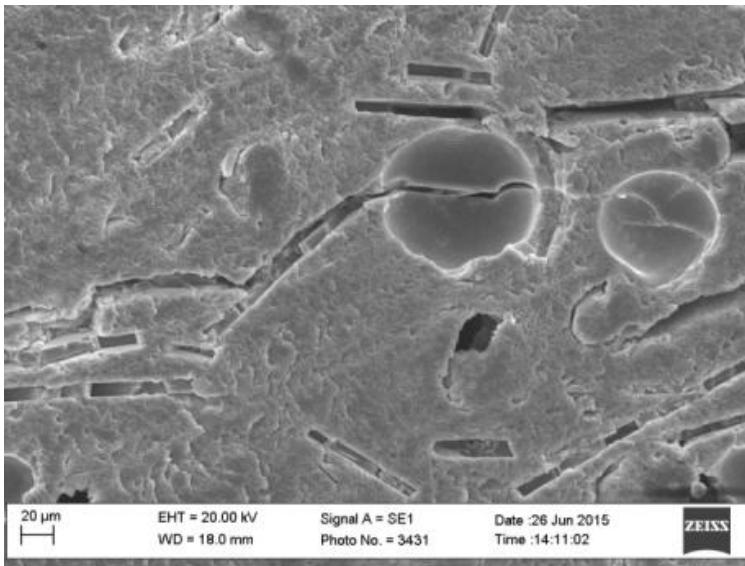
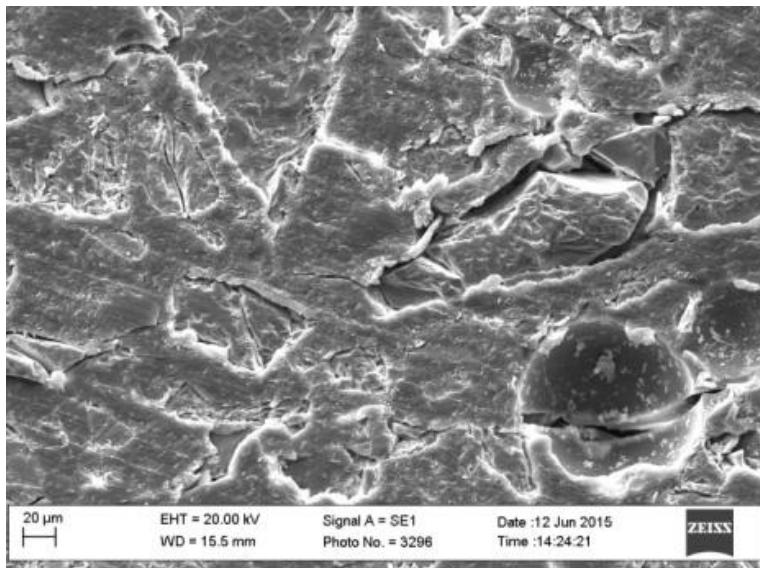


DIFUSIVIDADE, SOLUBILIDADE E PERMEABILIDADE DE CO₂ A 20 BAR E 20°C



- Permeabilidade típica de sólidos. Todos muito próximos.
- Grande barra de erro para difusividade em D coerente com baixa densidade de grandes vazios. Difícil obter resultados reproduzíveis.
- Maior densidade de vazios em D justifica maior solubilidade de CO₂ e maior suscetibilidade a danos.

FALHAS TÍPICAS



- Vazios nas interfaces carga/poliímero e bolhas acumulam água e gás? Nucleiam e propagam fissuras

- Perda de coesão com fissuras que propagam paralelas à interface metal/revestimento

COMENTÁRIOS FINAIS

- ✓ É notório o efeito do CO₂ na aceleração do envelhecimento dos revestimentos.
- ✓ As causas podem ser químicas: acidez do meio e poder de solvência do CO₂ supercrítico.
E/ou mecânicas: expansão de volume na mudança de estado e criogenia durante a descompressão.
Esses mecanismos merecem investigação.
- ✓ As falhas observadas podem ser minimizadas com intervenções simples, mas muito necessárias nas formulações: **melhor interface carga/polímero, com menos vazios decorrentes da cura**
- ✓ **Propriedades viscoelásticas precisam ser consideradas como parâmetro de seleção para produtos e orientar o desenvolvimento de fórmulas mais eficientes.**

AGRADECIMENTOS



Programa de
Recursos Humanos
da ANP

Nosso contato:

margarit@metalmat.ufrj.br

vasques@metalmat.ufrj.br

