

THIAGO TEOBALDO DA SILVA

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO REVESTIMENTO DE Ni-P (NÍQUEL-FÓSFORO) VISANDO PROTEÇÃO EM POÇO DE PETRÓLEO SUJEITO À ACIDIFICAÇÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestrado em Engenharia. Área de Concentração: Tecnologia da Construção e Estruturas

Orientador: Prof. Fernando Benedicto Mainier, D. Sc.

Niterói
2017

THIAGO TEOBALDO DA SILVA

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO REVESTIMENTO DE Ni-P (NÍQUEL-FÓSFORO) VISANDO PROTEÇÃO EM POÇO DE PETRÓLEO SUJEITO À ACIDIFICAÇÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestrado em Engenharia. Área de Concentração: Tecnologia da Construção e Estruturas

BANCA EXAMINADORA

Prof. FERNANDO BENEDICTO MAINIER, D. Sc. – Orientador
Universidade Federal Fluminense

Prof. FÁBIO MERÇON, D. Sc.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. LUCIANE PIMENTEL COSTA MONTEIRO, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense

Prof. RENATA JOGAIB MAINIER, D. Sc.
Universidade Salgado de Oliveira

Niterói
2017

*“Deleite-se no Senhor, e ele atenderá
aos desejos do seu coração. Entregue o seu
caminho ao Senhor; confie nele, e ele agirá”*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Benedicto Mainier, pelo apoio em todos os momentos, incentivo, conhecimento cedido aos seus alunos e pela orientação por todo o desenvolvimento da pesquisa.

Ao profissional Leandro Vahia Pontual do LEMMA, pelo fundamental apoio cedido e por disponibilizar o laboratório para a realização dos experimentos.

Ao prof. Eduardo Ariel Ponzio pelo conhecimento e paciência durante o momento mais difícil neste trabalho.

Aos prof. Sérgio Souto Maior Tavares, pelo apoio na utilização do laboratório para a realização dos ensaios eletroquímicos.

Ao colega e prof. Antônio Cunha pelo incentivo desde o começo do curso até a elaboração deste trabalho.

Aos colegas do LABMETT/UFF pela ajuda através nos ensaios eletroquímicos que foram fundamentais para o desenvolvimento desta dissertação.

À Universidade Federal Fluminense que testemunhou meu crescimento pessoal e profissional desde a graduação.

À minha linda esposa Bianca Ferreira e meu filho Murilo Ferreira pelo incentivo e dedicação por todo este período do mestrado, obrigado pela sua compreensão durante os momentos que estive ausente por conta do curso.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de K para cálculo da taxa de corrosão.	24
Tabela 2 - Propriedades dos revestimentos de níquel-fósforo.....	34
Tabela 3 – Dureza do depósito de Ni-P em aço-carbono	40
Tabela 4 - Aspecto visual dos corpos-de-prova após o ensaio de perda de massa.....	63
Tabela 5 - Aspecto visual dos corpos-de-prova após o ensaio de perda de massa.....	67
Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para o corpo de prova em solução de HCl 5%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L	71
Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para o corpo de prova em solução de HCl 10%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L	72
Tabela 8 - Dados usados na construção das isotermas em solução de HCl 5%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L	75
Tabela 9 - Dados usados na construção das isotermas em solução de HCl 10%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L	76
Tabela 10 - Dados usados na construção das isotermas em solução de HCl 5%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L	78
Tabela 11 - Dados usados na construção das isotermas em solução de HCl 10%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L	78
Tabela 12 - Dados usados na construção das isotermas em solução de HCl 5%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L	80
Tabela 13 - Dados usados na construção das isotermas em solução de HCl 10%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L	81
Tabela 14 - Cálculo da Energia livre padrão de adsorção ΔG°_{ads} (KJ/mol) em soluções de ácido clorídrico aditivadas com álcool propargílico, a partir das constantes de adsorção das isotermas analisadas	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de confecção da dissertação.	15
Figura 2 - Equipamentos que são utilizados em operação de fraturamento hidráulico (ELIAS, 2010).....	18
Figura 3 – Esquema ilustrativo da operação de fraturamento hidráulico (NAKAJIMA, 2003).	18
Figura 4 – Acidificação da rocha reservatório (MAINIER, 2011).....	19
Figura 5 – Mecanismo de corrosão eletroquímica (MAINIER, 2007).....	21
Figura 6 – Formação de íons em uma área anódica e liberação de hidrogênio em uma área catódica (ROBERGE, 2008, modificado)	22
Figura 7 - Instrumentação eletroquímica para realizar medições potenciodinâmicas.....	27
Figura 8 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_c = potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003)	28
Figura 9 - Fluxograma do processo de deposição (MAINIER, 2011).....	30
Figura 10 - Esquema da deposição eletrolítica de níquel (MAINIER, 2011)	31
Figura 11 – Mecanismo de formação da camada de Ni-P em aço-carbono (MAINIER, 2011)	32
Figura 12 - Densidade do Ni-P em função do teor de fósforo (PARKINSON, 1997).....	35
Figura 13 - Revestimento de Ni-P sobre o metal base (Elaborada pelo autor)	37
Figura 14 - Micrografias de revestimento Ni-P aplicado sobre aço-carbono: (a) Camada uniforme; (b) – Camadas com defeitos (MAINIER, 2011).....	38
Figura 15 - Porosidade no revestimento de Ni-P (Elaborada pelo autor).....	38
Figura 16 - Teste ferroxyl aplicado para determinar a porosidade de camada Ni-P sobre aço-carbono (Elaborada pelo autor)	39
Figura 17 - Estrutura geral de poço de produção com árvore de natal complementar (CHAVES, 2008)	41
Figura 18 - Diagrama esquemático de um poço de petróleo típico (COLARUOTOLO, 1990)	42
Figura 19 - Corrosão por injeção de ácido clorídrico em tubos de aço-carbono (MAINIER, 2010).....	53
Figura 20 – Dimensões do corpo de prova (CP)	55
Figura 21 - Corpos de prova de aço carbono utilizados nos ensaios (Elaborada pelo autor)...	55
Figura 22 - Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico em solução ácida.....	57
Figura 23 - Potenciostato e a célula eletroquímica.....	58
Figura 24 - Célula eletroquímica	58
Figura 25 – Eletrodos de trabalho utilizados nos ensaios eletroquímicos.....	59
Figura 26 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl sem inibidor.	61
Figura 27 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 5% de HCl sem inibidor.	61
Figura 28 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 5% de HCl sem inibidor.	61
Figura 29 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl sem inibidor.....	62
Figura 30 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 5% de HCl sem inibidor.	62
Figura 31 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl sem inibidor.	62

Figura 32 - Formação de pites na superfície do revestimento de Ni-P com espessura de 10,37µm. Aumento de 400 x	64
Figura 33 - Formação de pites e alvéolos na superfície do revestimento de Ni-P com espessura de 10,37µm. Aumento de 400 x	64
Figura 34 - Penetração do HCl 10% a 60°C formando cavidades e frestas na superfície do revestimento de Ni-P com espessura de 38,39µm. Aumento de 400 x	65
Figura 35 - Penetração do HCl 10% a 60°C formando cavidades e frestas na superfície do revestimento de Ni-P com espessura de 10,37 µm. Aumento de 400 x	65
Figura 36 - Micrografia da camada de interdifusão após tratamento térmico sobre o revestimento de Ni-P com espessura de 85µm. As espessuras da camada de difusão não podem ser inferiores a 2 µm. Ataque metalográfico Nital 2% aumento de 1.791 x.	66
Figura 37 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 5% de HCl sem inibidor.....	66
Figura 38 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl sem inibidor.....	67
Figura 39 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl com inibidor.....	68
Figura 40 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 5% de HCl com inibidor.....	68
Figura 41 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl com inibidor.....	69
Figura 42 – Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 5% de HCl com inibidor.....	69
Figura 43 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl com inibidor.....	69
Figura 44 - Curva de polarização obtida para o corpo de prova em solução de HCl 5% , na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L ..	71
Figura 45 - Curva de polarização obtida para o corpo de prova em solução de HCl 10% , na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L ..	72
Figura 46 - Aspecto da superfície dos corpos de prova antes e após ensaio eletroquímico de polarização em solução ácida sem inibidor de corrosão. Aumento de 400x	74
Figura 47 - Aspecto da superfície dos corpos de prova antes do ensaio eletroquímico de polarização e após o mesmo ensaio em solução ácida com inibidor de corrosão. Aumento de 400x	74
Figura 48 - Isoterma de adsorção de Langmuir para o álcool propargílico em solução de HCl 5%	76
Figura 49 - Isoterma de adsorção de Langmuir para o álcool propargílico em solução de HCl 10%	77
Figura 50 - Isoterma de Freundlich para o álcool propargílico em solução de HCl 5%	79
Figura 51 - Isoterma de Freundlich para o álcool propargílico em solução de HCl 10%	79
Figura 52 - Isoterma de Temkin para o álcool propargílico em solução de HCl 5%	81
Figura 53 - Isoterma de Temkin para o álcool propargílico em solução de HCl 10%	82
Figura 54 - Mecanismo proposto do processo de inibição da corrosão no aço carbono.	84
Figura 55 - Mecanismo proposto do processo de inibição da corrosão no aço carbono em casos de falha no revestimento	85

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 APRESENTAÇÃO	13
1.2 OBJETIVOS	14
1.2 JUSTIFICATIVA	15
1.4 METODOLOGIA	15
1.5 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 ESTIMULAÇÃO DE POÇOS	17
2.1.1 Fraturamento hidráulico	17
2.1.2 Acidificação de matriz	19
2.2 CORROSÃO	20
2.2.1 Métodos experimentais para determinação da corrosão	22
2.3 REVESTIMENTO E INIBIDOR DE CORROSÃO	28
2.3.1 Revestimento de Ni-P	29
2.3.2 Inibidores de corrosão	42
2.3.3 Processo de adsorção dos inibidores	46
2.3.4 Inibidores para meio ácido	50
2.4 ÀCIDO CLORÍDRICO – UTILIZAÇÃO E PROPRIEDADES.....	52
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 CONFECÇÕES DOS CORPOS-DE-PROVA DE NI-P.....	55
3.2 REAGENTES USADOS NOS ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS E ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	56
3.3 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA (ENSAIO GRAVIMÉTRICO) DA CAMADA DE NI-P	56
3.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS – CURVAS DE POLARIZAÇÃO	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 ENSAIO GRAVIMÉTRICO – PERDA DE MASSA NO REVESTIMENTO DE NI-P ..	60
4.1.1 Perda de massa em ausência de inibidor de corrosão	60
4.1.2 Avaliação metalográfica de corpos de prova imersos em solução ácida sem inibidor de corrosão	63
4.1.3 Perda de massa no corpo de prova de Ni-P com interdifusão	65
4.1.4 Ensaio de perda de massa com adição de inibidor de corrosão	67
4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS – CURVAS DE POLARIZAÇÃO	70
4.2.1 Avaliações metalográficas dos corpos de prova submetidos aos ensaios de polarização em meio ácido	73
4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	74
4.3.1 Isoterma de Langmuir	75
4.3.2 Isoterma de Freundlich	77
4.3.3 Isoterma de Temkin	80
4.4 ENERGIA LIVRE PADRÃO DE ADSORÇÃO DE GIBBS (ΔG°_{ADS})	83
4.5 PROPOSTA DE MECANISMO DE REAÇÃO DO REVESTIMENTO NI-P COM ACIDO CLORÍDRICO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE INIBIDOR DE CORROSÃO .	84
5 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	86
5.1 CONCLUSÕES	86
5.2 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AISI – *American Iron and Steel Institute*

ASTM – *American Society for Testing and Material*

MTO – *Metal Turn over*

NACE – *National Association of Corrosion Engineers*

NBR - Norma Brasileira

TT – Tratamento Térmico

CP - Corpo de prova

K - Constante de equilíbrio de adsorção

E_{corr} - Potencial de corrosão

I_{corr} - Intensidade de corrosão

Δm – Perda de massa

ΔE - Variação do potencial

ΔI - Variação da corrente

B - Coeficiente de Stern-Geary

R_p - Resistência de polarização

E_f - Eficiência

TC - Taxa de corrosão

RESUMO

Devido às excelentes propriedades físicas, mecânicas e a boa resistência à corrosão do revestimento de Ni-P em contato com petróleos e água do mar têm levado a utilização deste revestimento em equipamentos utilizados na exploração de petróleo, tais como, tubos, produção e ferramentas especiais para acidificação de poços. Porém devido ao contato com diversas soluções ácidas, principalmente o HCl, que é usado na estimulação ácida de poços e na remoção de incrustações, faz-se necessário estudar mecanismos de combate ao processo corrosivo, que podem ser revestimentos e inibidores, diminuindo o impacto da corrosão em metais e ligas. Na presente dissertação foi avaliada a eficiência de inibição do álcool propargílico (2-Propyn-ol-1) no aço carbono revestido por Ni-P através de técnica de perda de massa que está associada, diretamente, com o aumento da temperatura, da concentração do ácido clorídrico e do tempo de imersão, identificado pelos ensaios eletroquímicos de polarização linear, pelo estudo do processo de adsorção através das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin e análise microscópica. As correntes de corrosão foram determinadas através da extrapolação de Tafel e então calculada a eficiência do inibidor para cada concentração e temperatura. Os resultados dos ensaios mostraram a ação anticorrosiva do álcool propargílico (2-Propyn-ol-1) em conjunto com o revestimento de Ni-P. A partir dos dados obtidos, verificou-se através da isoterma de Langmuir e Freundlich foram as mais adequadas para a solução de HCL 5% e a isoterma de Langmuir foi a mais adequada para a solução de 10%, tendo o processo de adsorção do inibidor foi do tipo física.

Palavras-chave: Ni-P, álcool propargílico, corrosão, inibidor de corrosão.

ABSTRACT

Due to the excellent physical, mechanical and good corrosion resistance of the Ni-P coating in contact with oils and sea water, this coating has been used in equipment used in oil exploration, such as pipes, production and special tools for acidizing of wells. However, due to contact with several acidic solutions, mainly HCl, which is used in the acid stimulation of wells and the removal of scale, it is necessary to study mechanisms to combat the corrosive process, which may be coatings and inhibitors, reducing the impact of corrosion in metals and alloys. In the present thesis, the efficiency of inhibition of propargyl alcohol (2-Propyn-ol-1) in Ni-P-coated carbon steel was evaluated through a mass loss technique that is directly associated with the increase in temperature, hydrochloric acid solution and immersion time, identified by the linear polarization electrochemical tests and the adsorption process through Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms and microscopic analysis. Corrosion currents were determined by Tafel extrapolation and then the inhibitor efficiency was calculated for each concentration and temperature. The results of the tests showed the anticorrosive action of propargyl alcohol (2-Propyn-ol-1) together with the Ni-P coating. From the data obtained, the Langmuir and Freundlich isotherms were the most suitable for the 5% HCL solution and the Langmuir isotherm was the most suitable for the solution of 10%, and the inhibitor adsorption process was physical type.

Keywords: nickel phosphorus, propargyl alcohol, corrosion, corrosion inhibitors.

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

A indústria nacional do petróleo está em constante crescimento há pelo menos 15 anos e possui um futuro otimista frente aos outros mercados, mesmo diante da recente redução do preço do barril de petróleo no mercado internacional. As companhias de exploração e produção de petróleo tem investido fortemente no aumento do índice de produtividade e a técnica de estimulação tem sido normalmente empregada com a finalidade de recuperar os níveis originais de produção.

Uma das técnicas utilizadas no processo de estimulação de poços de petróleo é a estimulação química ou acidificação, que consiste na injeção de uma solução ácida na rocha produtora, com a finalidade de solubilizar parte dos minerais presentes na sua composição mineralógica, aumentando ou recuperando a permeabilidade da formação ao redor do poço (SOUZA *et al*, 2009).

Na produção de óleo e gás, nos últimos anos, em decorrência do desenvolvimento do setor tecnológico, houve um aumento significativo na utilização de novas ligas e novos revestimentos metálicos em ferramentas especiais e componentes, ora substituindo o tradicional aço carbono ora revestindo-o com revestimentos metálicos.

Outro ponto que também deve ser considerado é a ocorrência de incrustações calcárias nos tubos de produção (aço carbono) geradas a partir de produção de petróleo, que podem reduzir a produção uma vez que são duras, rugosas e aderentes à superfície metálica. Uma rápida remoção das incrustações é feita através de injeção pressurizada de ácido clorídrico com adição de inibidor de corrosão, de modo que não venham a causar danos à tubulação e nem a rocha-reservatório (NANI, 2016).

Desta forma, pode-se admitir que as principais razões para as preocupações no estudo da corrosão e dos processos protetivos na produção de petróleo está alicerçado na economia, na segurança, na proteção do meio ambiente e na conservação, confiabilidade e integridade dos materiais e equipamentos.

O controle da corrosão na produção de petróleo é um processo contínuo e é atingido quando se conhece e compreende seus mecanismos, podendo-se usar materiais resistentes ou revestimentos e conhecendo os processos como acidificação, que gera melhoria na produtividade, entretanto, também geram preocupações demandadas pela agressividade do ácido usado nesta operação.

Além disso, é importante assinalar que durante acidificação são usado inibidores de corrosão para proteger o aço carbono das tubulações, entretanto, nem sempre este inibidor irá proteger outras ligas e revestimentos específicos.

Desde a década de 1980, o revestimento de níquel-fósforo (Ni-P) vem se destacando na produção de petróleo. Este processo de deposição eletroquímica difere do processo eletrolítico tradicional de niquelação, pois não necessita da aplicação de corrente elétrica externa. Esse processo é autocatalítico, essencialmente, a deposição conjunta de níquel e fósforo realizada por meio da redução catódica com o hidrogênio atômico (H) a partir da hidrólise do agente redutor (hipofosfito de sódio – NaH_2PO_2) e sais de níquel. Esta deposição de Ni-P formada na superfície do substrato (aço carbono ou aços de baixa liga) forma uma barreira aderente, cujas características físico-químicas, proporcionam uma excelente resistência à abrasão e à corrosão, principalmente, em petróleos com alta salinidade e contendo gases corrosivos como o CO_2 e o H_2S . Atualmente, vários equipamentos são revestidos com Ni-P, tais como: ferramentas para acidificação, conectores para componentes de tubos umbilicais, flanges, válvulas e tubos flexíveis.

Não restam dúvidas, que o revestimento de Ni-P é uma importante opção para proteção do aço carbono e aços de baixa liga, porém, a espessura, as concentrações de ácido usada nas acidificações podem ser restrições ao uso desse revestimento. Diante deste fato, esta pesquisa procura mostrar a importância do estudo de inibidores de corrosão para revestimentos de Ni-P, onde se optou pelo uso do álcool propargílico (2-Propyn-ol-1) considerando sua atuação na proteção do aço carbono em soluções de ácido clorídrico.

1.2 OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo

- Mostrar a importância do processo de estimulação ácida na produção de petróleo frente ao uso de ferramentas e demais componentes revestidos de Ni-P;
- Avaliar a influência da espessura do revestimento de Ni-P durante os ensaios gravimétricos e eletroquímicos em soluções de ácido clorídrico com e sem adição de inibidores de corrosão;
- Estudar o impacto da temperatura e do tempo de exposição das peças à solução ácida;

- Analisar o comportamento de adsorção do inibidor sobre a superfície do revestimento de Ni-P com base nas isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

1.2 JUSTIFICATIVA

Os principais motivos que levaram a desenvolver o presente projeto de pesquisa foram a crescente preocupação com a resistência do revestimento de Ni-P durante o processo de acidificação e identificar se o inibidor de corrosão pode contribuir no combate ao processo corrosivo.

1.4 METODOLOGIA

A metodologia de pesquisa adotada para o desenvolvimento deste trabalho foi do tipo exploratória, uma vez que a aquisição de maior conhecimento recaiu sobre a realização dos ensaios laboratoriais utilizando corpos de prova de aço carbono revestidos com Ni-P. A figura 1 apresenta, a seguir, um esquema de como foi realizada a confecção desta dissertação.

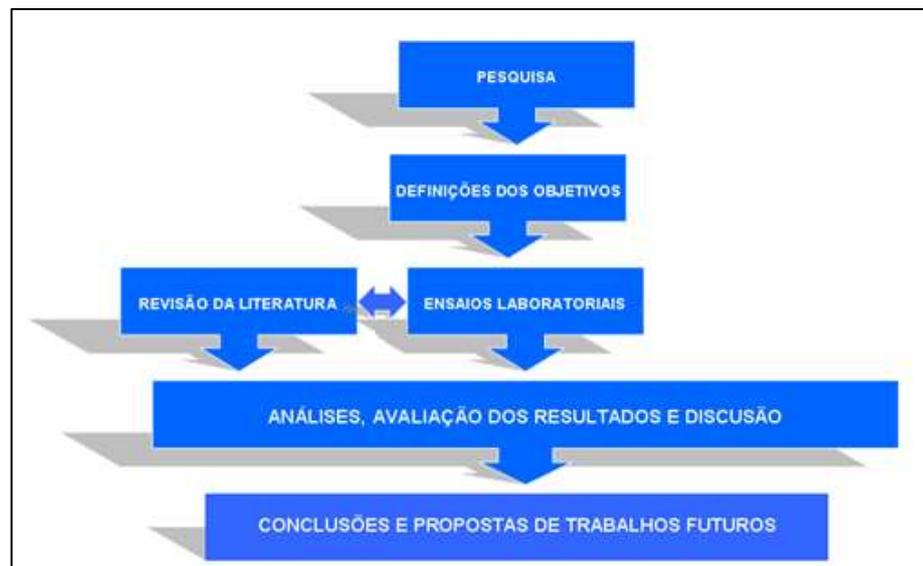


Figura 1 - Esquema de confecção da dissertação.

Os métodos empregados para a elaboração desta pesquisa compreenderam basicamente a pesquisa bibliográfica e os ensaios laboratoriais de perda de massa e eletroquímicos.

A pesquisa bibliográfica foi desenvolvida a partir de várias fontes, tais como: normas nacionais e internacionais, guias técnicos, artigos científicos, periódicos, anais de eventos, livros, etc. Cabe ressaltar que buscou-se utilizar fontes elaboradas por autores ou entidades

que possuem credibilidade no assunto. Diversos endereços eletrônicos (internet) também foram consultados no decorrer da pesquisa

1.5 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

A presente dissertação está organizada em seis capítulos, cujo conteúdo descreve-se a seguir:

Capítulo 1: Contextualiza a pesquisa e apresenta os objetivos, as justificativas, a metodologia aplicada para o desenvolvimento da dissertação e a organização do texto.

Capítulo 2: Apresenta as informações levantadas pela revisão bibliográfica acerca dos processos corrosivos na indústria de petróleo, em especial nas atividades de estimulação ácida ou acidificação, mostrando os tipos de corrosão, os fatores que influenciam na taxa de corrosão, as características do revestimento Ni-P, os tipos de inibidores de corrosão e as técnicas aplicadas no estudo da corrosão.

Capítulo 3: Apresentação dos materiais e métodos utilizados para a realização dos experimentos.

Capítulo 4: Análise e discussão dos resultados obtidos.

Capítulo 5: Conclusão e proposta para trabalhos futuros.

Capítulo 6: Referências bibliográficas utilizadas durante o estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica do assunto proposto: equipamentos e ferramentas utilizados em poços de petróleo, métodos para determinação da taxa de corrosão, introduzindo-se a ideia de acidificação de matriz que é uma técnica de estimulação de poços de petróleo e também a necessidade de se utilizar inibidores de corrosão para evitar ou diminuir os danos causados durante essa operação, seguido das características dos inibidores indicados para este meio, ferramentas aplicadas no processo de acidificação e o revestimento para proteção das ferramentas.

2.1 ESTIMULAÇÃO DE POÇOS

A capacidade de produção dos poços para produção de petróleo é comprometida, conforme o tempo, uma vez que pode ocorrer a redução na porosidade e permeabilidade das rochas reservatório devido ao depósito de partículas sólidas e minerais, que obstruem parcialmente seus poros, impedindo o fluxo de gás ou petróleo (CARDOSO, 2005). Tem-se investido bastante no aumento da produtividade desses reservatórios e a técnica de estimulação tem sido empregada com o intuito de recuperar os níveis originais de produção (COELHO, 2005).

A estimulação é um conjunto de atividades que objetiva aumentar o índice de produtividade ou injetividade do poço. Os métodos mais utilizados são o fraturamento hidráulico e a acidificação (THOMAS, 2004)

2.1.1 Fraturamento hidráulico

Fraturamento hidráulico pode ser definido como um processo no qual um elevado diferencial de pressão, transmitido pelo fluido de fraturamento, é aplicado contra a rocha-reservatório até sua ruptura. A fratura, que é iniciada no poço, se propaga através da formação pelo bombeio de certo volume de fluido, acima da pressão de fraturamento (THOMAS, 2004).

Associado ao fluido fraturante, que é uma solução ácida, é introduzido na rocha um material granular, denominado agente de sustentação, de forma a manter a fratura aberta quando for cessado o bombeio. O fraturamento hidráulico cria um canal permanente, de alta permeabilidade, para o escoamento de hidrocarbonetos (gás e óleo) entre a formação e o poço (GROTHER, 2000).

As operações de fraturamento hidráulico estão representadas, de maneira simplificada, na figura 2.

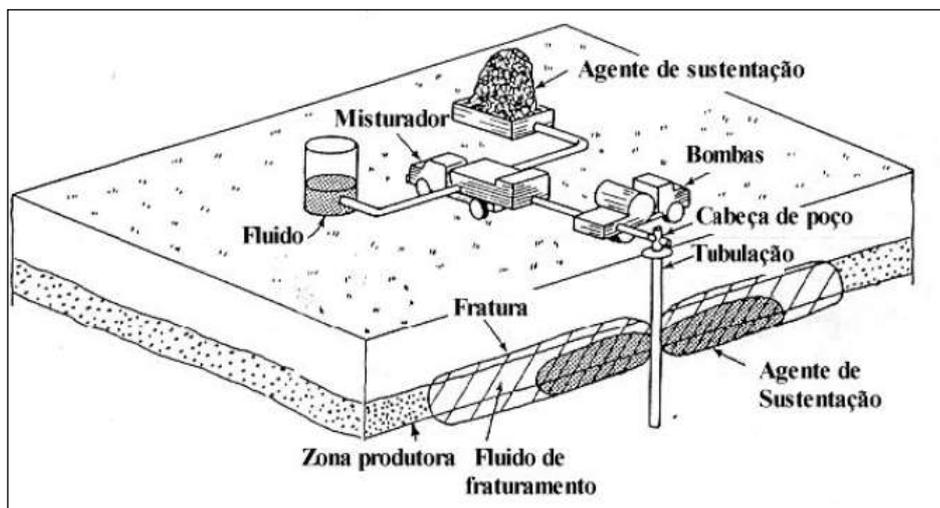


Figura 2 - Equipamentos que são utilizados em operação de fraturamento hidráulico (ELIAS, 2010)

O processo de propagação de fratura está diretamente ligado com a quantidade de fluido fraturante bombeado para dentro da formação rochosa. É possível verificar este processo na figura 3.

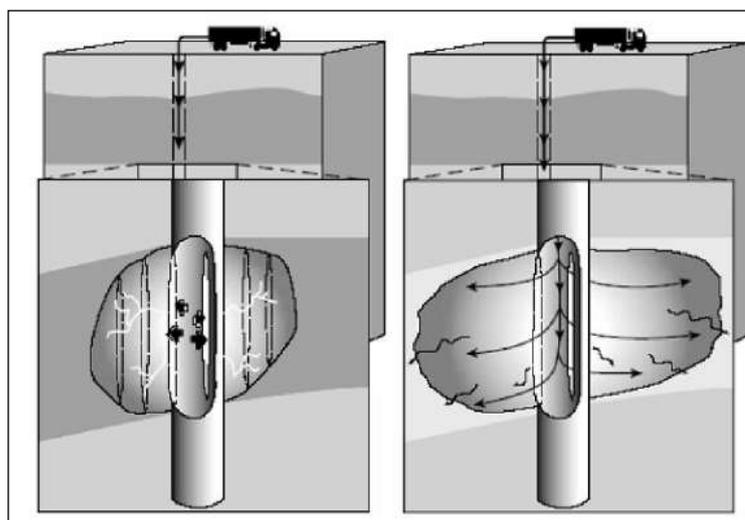


Figura 3 – Esquema ilustrativo da operação de fraturamento hidráulico (NAKAJIMA, 2003).

Segundo Thomas (2004) o fraturamento hidráulico em conjunto com a acidificação continuam sendo os mais eficazes métodos de estimulação de poços empregados na produção de petróleo e gás.

2.1.2 Acidificação de matriz

Acidificação de matriz é a injeção de um ácido com pressão inferior à pressão de fraturamento da formação, visando remover o dano da formação. Logo após uma acidificação o ácido deve ser recuperado da formação, com o objetivo de prevenir a formação de produtos danosos a esta, ou seja, precipitados insolúveis (THOMAS, 2004).

Os ácidos mais comumente utilizados são o ácido clorídrico (HCl), empregado basicamente para a dissolução de carbonatos, e misturas de ácido clorídrico e fluorídrico (HCl / HF), para a dissolução de silicatos. A mistura ácido clorídrico-ácido fluorídrico (Mud Acid), na concentração de 12% de HCl e 3% de HF, é a mais indicada (FINŠGAR 2014).

O grande volume de ácido necessário para áreas maiores inviabiliza economicamente o processo, por isso esta técnica só é indicada para estimular regiões da rocha próximas ao poço (FERNANDES, 2006).

Na concepção de Mainier (2003) certos fatores como a velocidade da solução ácida, concentração, características físico-químicas, aditivos adicionados, pressões de bombeamento e a taxa de dissolução da rocha são essenciais para que se obtenha um processo de acidificação bem-sucedido.

Uma rocha, de qualquer origem ou natureza, deve apresentar espaços vazios no seu interior (porosidade) para se constituírem em um reservatório de fluidos e estes espaços vazios devem estar interconectados, conferindo a característica de permeabilidade. Numa rocha reservatório, de um modo geral, os grãos estão ligados uns aos outros por materiais, que recebem o nome de cimento e matriz (THOMAS 2001).

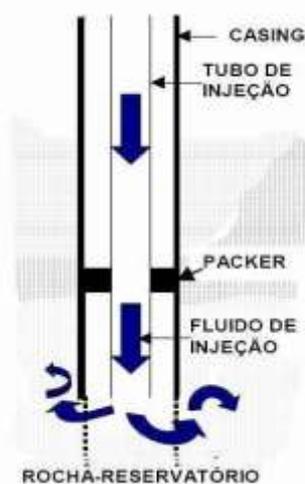


Figura 4 – Acidificação da rocha reservatório (MAINIER, 2011).

A utilização de formulações a base de ácidos orgânicos sugere uma minimização dos problemas causados pelo processo corrosivo, que por sua vez, tornar-se-iam mais acentuados, com a utilização de formulações a base de ácidos inorgânicos (ELIAS, 2010 apud JOIA et al., 2001).

2.2 CORROSÃO

A maioria das pessoas está familiarizada com a corrosão, como, por exemplo, a ferrugem de uma cerca de ferro e degradação de pilares de aço ou barcos e fixações de barcos. A corrosão é definida, em termos gerais, como a degradação de um material, geralmente um metal, ou suas propriedades por causa de uma reação com seu ambiente (ROBERGE 2008)

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2007).

A força motriz que provoca a corrosão dos metais é uma consequência natural de sua existência temporária em forma metálica. A fim de produzir metais a partir de minérios e minérios de ocorrência natural, é necessário fornecer certa quantidade de energia. Por conseguinte, é natural que, quando esses metais são expostos ao seu ambiente, eles voltariam ao estado original em que foram encontrados (ROBERGE, 2008)

Pelo ponto de vista econômico, os prejuízos causados pelos danos de corrosão atingem custos extremamente altos, tanto diretos como indiretos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento; além dos potenciais acidentes ambientais provocadas por contaminações, poluição e as possíveis falhas dos equipamentos.

Dados da literatura mostram que 98% dos casos de corrosão estão associados a corrosão eletroquímica (WOLYNEC, 2003).

Segundo Dutra (2011) o mecanismo eletroquímico ou eletrolítico da corrosão é composto de duas reações parciais: uma reação anódica e uma reação catódica, que se processam em pontos distintos. A reação anódica é uma reação de oxidação, na qual são liberados elétrons, os quais se deslocam para outros pontos do metal, onde ocorre a reação catódica, que é uma reação de redução.

Ainda segundo Dutra (2011), o mecanismo se traduz no funcionamento de uma pilha de corrosão, que requer quatro elementos imprescindíveis, a saber:

- Uma área onde se passa a reação anódica;
- Uma área distinta daquela, onde se passa a reação catódica;

- Uma ligação metálica que une ambas as áreas, e por onde fluem os elétrons resultantes da reação anódica;
- Um eletrólito em contato simultâneo com as mesmas áreas por onde fluem nos íons resultantes de ambas as reações.

A Figura 5 mostra alguns mecanismos de corrosão eletroquímica de um metal em diferentes meios.



Figura 5 – Mecanismo de corrosão eletroquímica (MAINIER, 2007)

Caso uma placa de aço carbono seja colocada em uma solução de ácido clorídrico, observa-se uma formação vigorosa de bolhas de hidrogênio. Sob tais condições, o metal é corroído muito rapidamente. A dissolução do metal ocorre apenas em superfícies anódicas. As bolhas de hidrogênio formam apenas nas superfícies catódicas, embora possa parecer que elas vêm de toda a superfície do metal em vez de áreas bem definidas conforme mostrado na figura 6 (ROBERGE, 2008).

As áreas anódica e catódica podem mudar de tempos em tempos de modo a dar a aparência de corrosão uniforme.

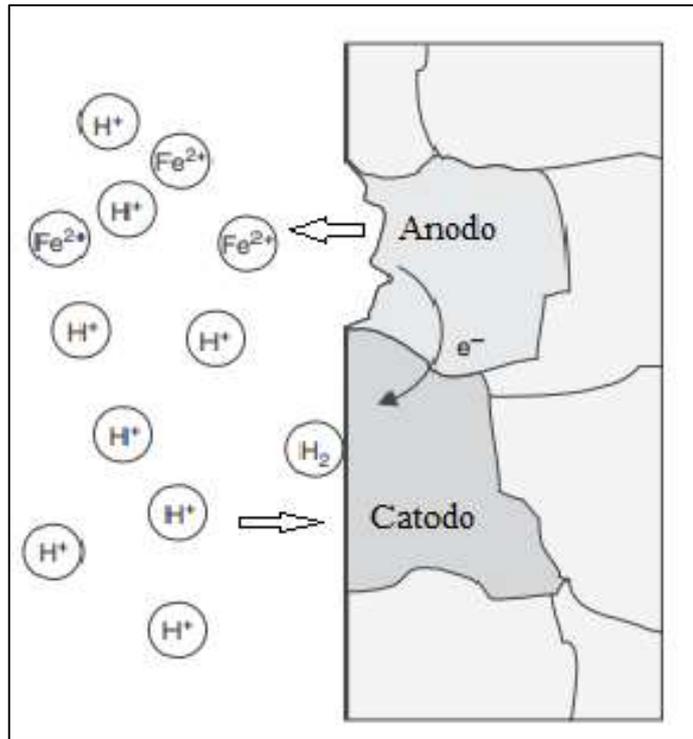


Figura 6 – Formação de íons em uma área anódica e liberação de hidrogênio em uma área catódica (ROBERGE, 2008, modificado)

2.2.1 Métodos experimentais para determinação da corrosão

A seção seguinte tem como seu conteúdo uma fundamentação teórica das técnicas aplicadas nas etapas experimentais do presente trabalho, para determinar a taxa de corrosão e a eficiência dos inibidores usados nos experimentos. Para caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecer fundamentos básicos para o controle da corrosão, realizam-se os chamados ensaios de corrosão (GENTIL, 2007).

2.2.1.1 Técnica gravimétrica – perda de massa

O ensaio gravimétrico é a método mais simples e direto para monitorar a taxa de corrosão, onde utiliza a perda de massa do metal durante um período de tempo em uma pequena amostra conhecido como cupom ou corpo de prova. A proporção da área da superfície com o peso do cupom deve ser tão maior quanto possível, para facilitar a detecção de pequenas perdas de massa. Isto permite um menor período de exposição entre as aferições de peso.

Após os ensaios, os corpos de prova são avaliados visualmente de forma a identificar qualitativamente o tipo de corrosão (uniforme, localizada), em seguida, realiza-se a avaliação

quantitativa, o qual é emitido após o cálculo da taxa de corrosão por medição da perda de massa (diferença entre a massa final e inicial do corpo de prova).

Gentil (2007) afirma que os ensaios de corrosão são úteis para:

- Estudar o mecanismo do processo corrosivo;
- Indicar o material metálico mais adequado para determinado meio corrosivo;
- Determinar os efeitos que os materiais metálicos podem ocasionar nas características de um determinado meio corrosivo;
- Ensaio de controle para se fabricar um material metálico resistente à corrosão em determinados meios corrosivos;
- Determinar se um metal, liga ou revestimento protetor satisfaz as especificações de um ensaio de corrosão.

No presente trabalho serão adotados as práticas e os métodos recomendados da *American Society of Testing and Materials* (ASTM) e da *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (ABNT).

- ASTM G31-72 (1999): Ensaio de corrosão em metais por imersão
- NBR 9880 (1988): Inibidores de corrosão para decapagem de aço com ácido clorídrico – Determinação da eficiência- Método de ensaio.

Após a determinação das dimensões da amostra e tempo de teste, deve ser feita uma limpeza da superfície dos metais a serem testados. (KINA, 2011). A norma ASTM G 31-72 (1999) também recomenda que durante a montagem do teste de perda de massa devem ser considerados o volume da solução e a limpeza da mesma após o ensaio.

O volume da solução deve ser o suficiente para evitar alterações na sua corrosividade durante o ensaio, que tanto pode ser o esgotamento de constituintes corrosivos, como também o acúmulo de produto de corrosão na superfície do metal, podendo afetar futuros processos corrosivos. A limpeza dos corpos de prova ao término do tempo de imersão deve ser realizada, visando-se retirar produtos de corrosão aderidos à superfície.

Observados os cuidados do preparo dos corpos de prova e das soluções a serem estudadas, a variável de controle passa a ser o tempo de exposição à condição de teste que

ocorreu em meio contendo ácido clorídrico, que neste trabalho foi dada em horas. A taxa de corrosão pode ser calculada pela equação (1):

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{\Delta m \cdot K}{\rho \cdot t \cdot s} \quad (1)$$

Onde:

- Taxa de corrosão: mm/ano
- Δm : Diferença de massa (g) antes e após a exposição;
- K: Constante (mm/ano), ver tabela x;
- ρ : Massa específica (g/cm^3).
- t : Tempo da exposição (horas);
- s: Área exposta do cupom (cm^2);

Tabela 1 - Valores de K para cálculo da taxa de corrosão.

Unidade adotada da taxa de corrosão	Valor da constante K
Gramas por metro quadrado (g/m^2)	$1,00 \times 10^4$
Miligramas por decímetro quadrado por dia (mdd)	$2,40 \times 10^6$
Milímetros por ano (mm/ano)	$8,76 \times 10^4$
Micrômetros por ano ($\mu\text{m/ano}$)	$8,76 \times 10^7$
Miligramas por decímetro quadrado por ano (mda)	$8,76 \times 10^8$

Fonte: Tabela adaptada da norma ASTM G 31-72 (1999)

2.2.1.2 Técnicas eletroquímicas

A corrosão em meios aquosos é considerada um processo eletroquímico e, dessa forma, as técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na caracterização da resistência a corrosão de materiais metálicos. Neste tópico aborda conceitos gerais sobre as técnicas que foram adotadas neste trabalho, a saber, resistência de polarização linear e curvas de polarização.

2.2.1.2.1. Resistência de polarização linear (LPR)

Segundo Wolynech (2003) das várias técnicas utilizadas para estudo de corrosão, a polarização linear (LPR) é considerada a mais aplicada devido à velocidade e comodidade

para determinar as velocidades de corrosão, a alta reprodutividade, interpretação dos dados adquiridos de forma mais fácil e a possibilidade de aplicação *in loco*.

A LPR é baseada em uma complexa teoria eletroquímica. A resistência de polarização R_p é a resistência elétrica devida à reação eletroquímica, e é também designada por resistência faradaica ou resistência de reação.

Os instrumentos disponíveis comercialmente usam medidas de resistência de polarização linear para obter R_p e determinar a densidade de corrente de corrosão. A análise teórica da cinética mostra que a aproximação pode ser usada para linearizar a inclinação ($\Delta E / \Delta i$) da curva de polarização (E vs i) no potencial de corrosão para obter a resistência de polarização R_p :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (2)$$

Onde:

ΔE = variação de potencial (mV);

ΔI = variação de corrente (μA);

Onde, ΔE é a polarização a partir do potencial de corrosão. (MAGALHÃES; PIMENTA, 2003).

A resistência de polarização então é convertida em densidade de corrente (i_{corr}) por meio da constante de Stern-Geary (B) para a combinação metal/ambiente, em particular:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

Onde:

R_p = resistência de polarização (Ω);

I_{corr} = intensidade de corrente de corrosão (μA);

A constante de Stern-Geary é uma combinação das inclinações de Tafel conforme a equação 4:

$$B = \frac{b_a \times b_c}{2,303 \times (b_a + b_c)} \quad (4)$$

b_a = constante de Tafel anódica (mV/dec);

b_c = constante de Tafel catódica (mV/dec).

Os valores de b_a e b_c ou de B podem ser obtidos experimentalmente das extrapolações de Tafel (WOLYNEC, 2003; MAGALHÃES; PIMENTA, 2003).

2.2.1.2.2. Curvas de polarização

As curvas de polarização podem fornecer informações importantes sobre a intensidade e morfologia dos processos que ocorrem na interface metal solução. O potencial aplicado corresponde a uma energia de ativação e a resposta em corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos que podem ser anódicos ou catódicos (FREITAS, 2015).

Conforme Dutra (2011) denomina-se polarização a variação do potencial de um eletrodo causada pela passagem de uma corrente elétrica. A medida da polarização tem como origem o potencial de repouso do eletrodo em causa. Se a variação se dá no sentido positivo, diz-se que a polarização é anódica e, se esta variação for no sentido negativo, diz-se que a polarização é catódica. A experiência mostra, portanto, que a polarização está associada à intensidade e ao sentido da corrente elétrica que circula no sistema.

O método, apesar das suas limitações, tem várias vantagens significativas e proporciona um método para monitorizar rapidamente as taxas de corrosão instantâneas; além disso, tem a vantagem de que as pequenas alterações de potencial requeridas na determinação não perturbam significativamente o sistema. É capaz de medir com precisão taxas de corrosão alta e baixa e pode ser usado como uma ferramenta de laboratório para testes ou pesquisas (SHREIR, 2000).

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conforme figura 8 e que permite o levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. (WOLYNEC, 2003)

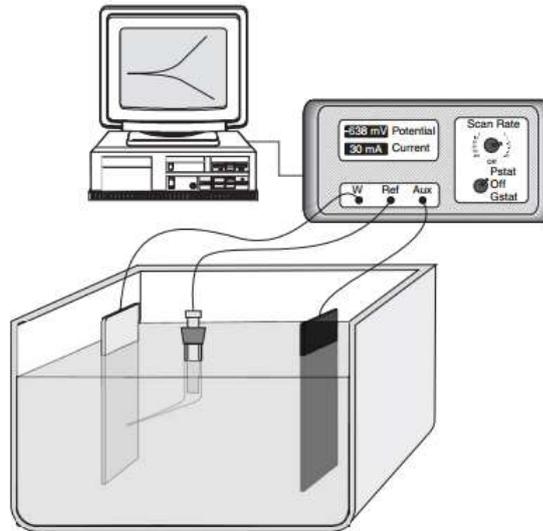


Figura 7 - Instrumentação eletroquímica para realizar medições potenciodinâmicas

em que um controlador de potência potenciostato é usado para passar corrente através da amostra ou eletrodo de trabalho (W) e um eletrodo auxiliar (AUX), enquanto monitora o potencial do eletrodo de trabalho com um eletrodo de referência (ROBERGE, 2008)

Informações importantes do mecanismo do eletrodo no eletrólito são obtidas a partir das curvas de polarização, tais como coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel, densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), mecanismos de dissolução do metal e de redução da espécie catódica. Sendo a equação de Tafel de natureza logarítmica, as curvas de polarização devem ser apresentadas num diagrama E vs. $\log i$, para facilitar a obtenção do valor de i_{corr} , obtido da extrapolação da reta de Tafel até o (E_{corr}), conforme indicado na Figura 8. (MENUCCI, 2006).

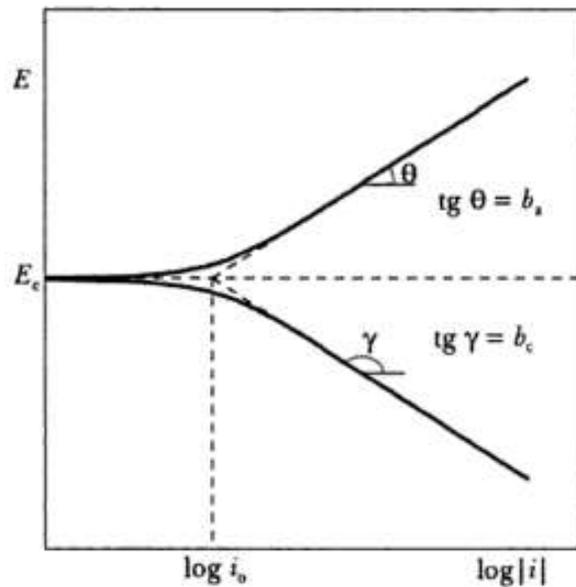


Figura 8 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_c = potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003)

Em um ambiente industrial, o maior interesse na medida da taxa da corrosão está no monitoramento da corrosão, em geral controlada pelo ajuste da composição ou emprego de inibidores de corrosão. Assim, não existe interesse em se saber o valor exato da taxa da corrosão, mas, sim, o de sua variação. Assim, é suficiente acompanhar o valor de R_p , e se o mesmo diminui significa que a corrosividade do meio aumentou. (WOLYNEC, 2003).

2.3 REVESTIMENTO E INIBIDOR DE CORROSÃO

Para minimizar o impacto da corrosão é realizada a aplicação de revestimentos, entre o meio corrosivo e o metal de base. Com esta finalidade, o revestimento de níquel químico (Ni-P) é adotado de maneira ampla na indústria petrolífera. O revestimento de níquel químico é obtido através de banhos contendo sais de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio, sem aplicação de corrente externa.

A utilização do Ni-P é devida, principalmente, a sua uniformidade macroscópica e a sua excelente resistência intrínseca à corrosão e ao desgaste abrasivo. (CARDOSO, 2006). Os inibidores de corrosão são compostos químicos que, adicionado ao meio corrosivo, diminuem ou mesmo eliminam a sua agressividade (DUTRA, 2011)

Portanto, este trabalho tem como proposta a avaliação do revestimento de Ni-P em soluções ácidas associado ainda a utilização de inibidores de corrosão para processos de acidificação de poços de petróleo.

Os inibidores de corrosão têm sido amplamente utilizados nos mais diversos segmentos industriais. No setor petrolífero, por exemplo, apresentam grande eficiência anticorrosiva na proteção interna de oleodutos, gasodutos; na área de refino; na produção de petróleo propriamente dita, na injeção de água, nas recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração (MAINIER, 1996).

É ao longo da etapa de extração, que os inibidores são imprescindíveis, pois são empregados em processos de estimulação de poços de petróleo, em conjunto com o bombeamento de soluções ácidas, a base de HCl, HF e ácidos orgânicos. O objetivo desta atividade é desobstruir os poros e canais da matriz rochosa facilitando o livre escoamento de hidrocarbonetos, o qual recupera a vazão original ou até mesmo o aumento da produtividade do poço. (SCHMITT, 1994, COSTA e JOIA, 2002; CARDOSO, 2005).

Entretanto, esta prática eleva muito a taxa de corrosão nas tubulações de aço devido a esta exposição dos equipamentos e tubulação. Apesar de eficientes nas operações de estimulação, as soluções ácidas acarretam intenso processo corrosivo, sendo necessário o uso de inibidores de corrosão. Os inibidores mais indicados para sistemas ácidos são os inibidores de adsorção, destacando-se os compostos orgânicos contendo heteroátomos de N, S e O (SCHMITT, 1994, COSTA e JOIA, 2002; CARDOSO, 2005).

2.3.1 Revestimento de Ni-P

A indústria de óleo e gás foi um ótimo local de testes para níquel químico por muitos anos. O revestimento tem prestado um excelente serviço numa ampla gama de aplicações. As propriedades de maior valor para a indústria provaram ser a uniformidade da espessura do revestimento, a excelente resistência à corrosão – particularmente do tipo alto fósforo, e a resistência à abrasão / erosão (PARKINSON, 1997).

O desempenho de muitos dos metais de base utilizados tradicionalmente na indústria tem sido aumentado por aplicação do níquel eletrolítico e menores custos de fabricação e vida útil estendida se concretizaram. O último é de especial valor como o custo de paralisações nesta indústria para substituir componentes pode ser extremamente elevado (PARKINSON, 1997).

Conforme apresentado acima, o revestimento de níquel –fósforo (Ni-P) é uma das técnicas mais tradicionais para proteção contra corrosão do metal base, o qual cria uma barreira entre o meio corrosivo e o metal, seja este composto de aço carbono ou aços de baixa liga, o qual são utilizados em diversos componentes como por exemplo ferramentas para

acidificação, conectores para componentes de tubos umbilicais, flanges, *flexible pipes*, *bend restrictor*, entre outros (CARDOSO, 2005)

Os revestimentos (Ni-P) depositados em aço-carbono, sem aplicação de corrente elétrica externa, tem propiciado esta característica e conseqüentemente proporcionado, direta e indiretamente, o desenvolvimento de ferramentas especiais e novas tecnologias na área de produção de petróleo contaminado com altas taxas de salinidade e associado aos gases corrosivos como o CO₂ e o H₂S (MAINIER, 2011).

2.3.1.1 Processo de deposição do Ni-P

De forma geral, o processo de deposição eletroquímica sem auxílio de corrente elétrica é apresentado, a seguir, na figura 9.

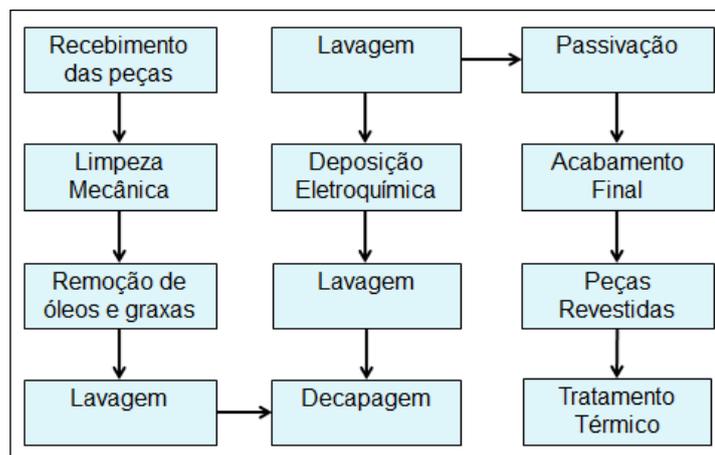


Figura 9 - Fluxograma do processo de deposição (MAINIER, 2011)

O recebimento das peças no controle de qualidade é o início do processo e onde são formalizados os procedimentos operacionais que devem ser tomados com base nos seguintes parâmetros: avaliação visual (identificação de discontinuidades, presença de magnetismo residual do processo de usinagem e avaliação dos materiais constituintes da peça), análise dimensional, normas e procedimentos de preparação da superfície (limpeza química ou mecânica visando à remoção dos contaminantes, a saber: óxidos, material oleoso ou graxoso), tipo de banho a ser usado; temperatura; velocidade de deposição; espessura; relação percentual de níquel/fósforo, entre outros.

Partes onde não receberão revestimentos devem ser protegidas antes da deposição do níquel. Um passo fundamental para a qualidade e diminuição de desvios no revestimento é o controle do banho, o qual será visto nos próximos tópicos.

A resistência a corrosão e as propriedades mecânicas do Ni-P dependem diretamente do tratamento térmico em que o revestimento é submetido (chamado interdifusão) e o teor de fósforo.

Pelo processo convencional de eletrodeposição de níquel, os íons Ni^{2+} existentes no banho são reduzidos a níquel metálico através de uma corrente elétrica externa e depositada na superfície de um material ligada ao polo negativo (catodo), enquanto o polo positivo (anodo) é geralmente de níquel de alta pureza conforme a figura 10.

A espessura da película de níquel depositada e suas propriedades dependem da: densidade de corrente elétrica, concentração de sais, temperatura do banho, pH, natureza do metal base (catodo) e aditivos usados.

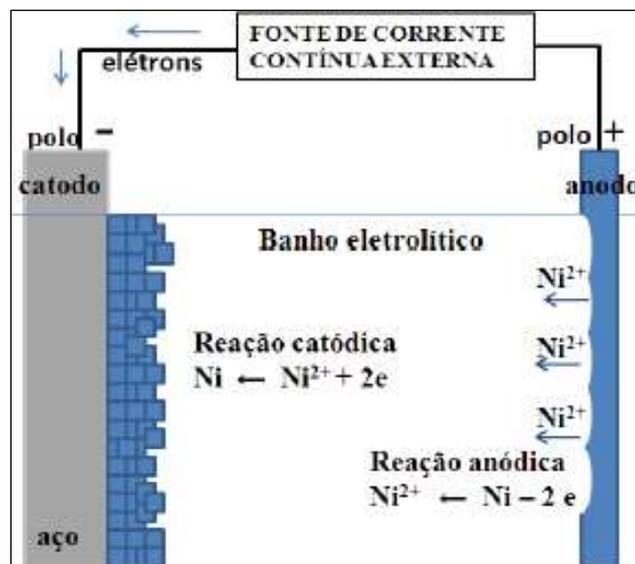


Figura 10 - Esquema da deposição eletrolítica de níquel (MAINIER, 2011)

Já o processo de deposição de níquel químico auto catalítico, não necessita de corrente elétrica, diferenciando-se do processo anterior.

O primeiro ponto que diferencia os dois processos é que a deposição de níquel químico autocatalítico, não necessita de corrente elétrica externa, ou seja, o processo é autocontrolado pela cinética das reações envolvidas. A co-deposição conjunta, contínua, uniforme de níquel e fósforo é realizada por meio da redução catódica com o hidrogênio atômico (H) produzido no próprio banho partir da hidrólise do agente redutor (MAINIER, 2011)

Os banhos utilizados no processo auto-catalítico são mais complexos e necessitam de mais controle, geralmente, são formulados à base de sais de níquel (Ni^{2+}), o agente redutor

(NaH_2PO_2) e aditivos que controlam o pH, complexantes e adição de outros sais para garantir a qualidade do revestimento (ASTM B-656, 1992).

A deposição conjunta de níquel e fósforo realizada por meio da redução catódica com o hidrogênio atômico (H) a partir da hidrólise do agente redutor (hipofosfito de sódio – NaH_2PO_2), cujo mecanismo apresenta-se, a seguir na figura 11:

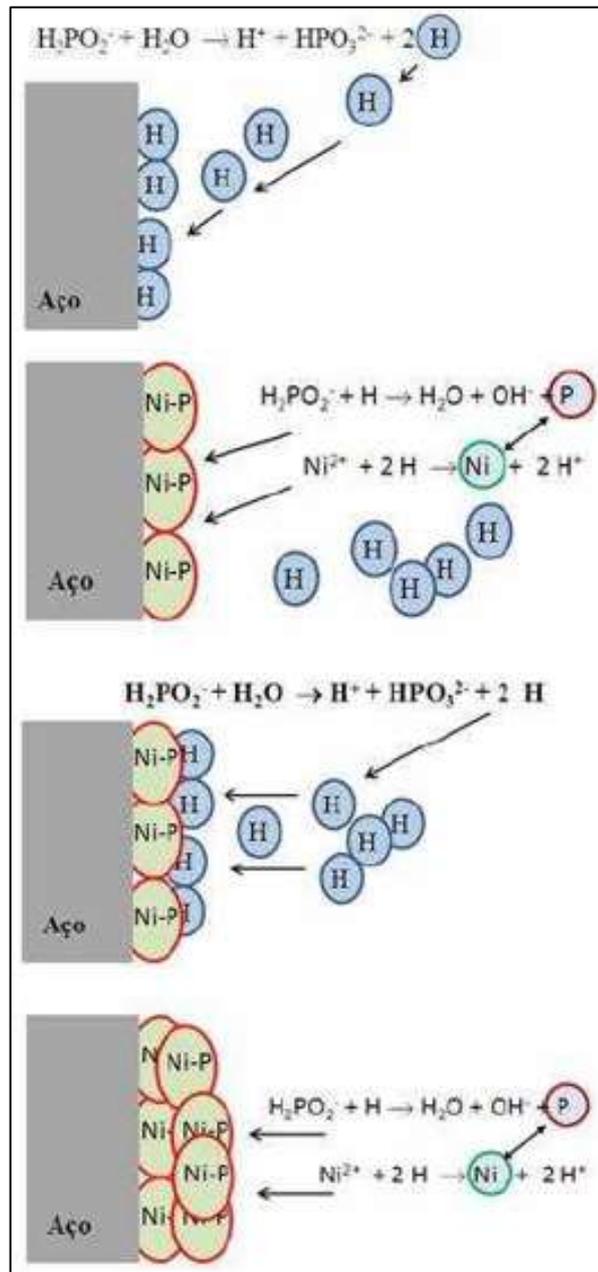
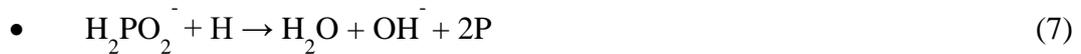


Figura 11 – Mecanismo de formação da camada de Ni-P em aço-carbono (MAINIER, 2011)

1 – Formação de hidrogênio atômico (H) pela reação dos íons hipofosfito com água e adsorção dos mesmos na superfície da peça a ser revestida (aço):



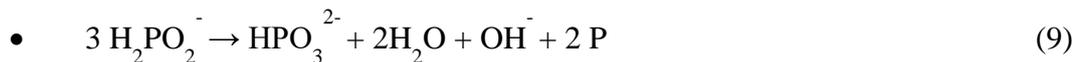
2 – Redução dos íons Ni^{2+} e hipofosfito pelo hidrogênio adsorvido formando na superfície do aço uma camada de Ni-P.



3 – Nova formação de hidrogênio atômico (H) pela reação dos íons hipofosfito com água e adsorção dos mesmos na superfície da camada de Ni-P.



4 – Nova redução dos íons Ni^{2+} e hipofosfito pelo hidrogênio adsorvido presente na camada de Ni-P e o crescimento da camada de Ni-P.



A deposição da camada de Ni-P é função da cinética das reações envolvidas, sendo que a perda de eficiência e redução da capacidade de deposição pode ser explicada pela atuação cinética das reações a seguir, que ocorrem paralela ou inesperadamente no banho (MAINIER, 2011):

- $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2$ – a hidrólise do hipofosfito forma hidrogênio molecular (H_2) em vez de hidrogênio nascente, o que acarreta uma diminuição do poder redutor, influenciando indiretamente na deposição do Ni-P.
- $2 \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ – é a perda natural da capacidade de redução do hidrogênio
- $\text{Ni}^{2+} + \text{HPO}_3^{2-} \rightarrow \text{NiHPO}_3$ – ocorrência de precipitação dos íons níquel sob forma de ortofosfito de níquel (NiHPO_3), implicando no empobrecimento da concentração de íons Ni^{2+} no banho; caso venha a depositar no revestimento Ni-P, poderá tornar tal revestimento mais áspero.

Para evitar este problema, é importante utilizar formulações à base de ácidos orgânicos, tais como: málico, tartárico, hidroxipropiônico, succínico, adípico, etc.

Além disso, a concentração de íons ortofosfito (H) cresce à medida que se produz hidrogênio nascente. Esta concentração deve ser limitada e monitorada, pois a ocorrência de

uma a co-deposição do íon ortofosfito juntamente com o Ni-P poderá tornar o revestimento poroso.

Experiências de laboratório têm mostrado que a adição de substâncias ativadoras como ácido adípico, succínico, etc. pode retardar a velocidade de deposição de Ni-P e evitar este tipo de problema (RIEDEL, 1991).

Assim, o processo de deposição é complexo e conseqüentemente a velocidade de deposição de Ni-P na superfície de uma peça, é função, preferencialmente, dos seguintes parâmetros: temperatura, pH, concentração (sais de níquel, hipofosfito, complexantes, ativadores, estabilizadores, contaminantes), rugosidade da superfície das peças, agitação do banho e a relação área da peça/volume do banho eletrolítico (RIEDEL, 1991).

Por sua vez, as seguintes características do processo influenciam no desempenho do revestimento de Ni-P (CARDOSO, 2006):

- Fatores do substrato (tipo e estado superficial)
- Fatores do banho (idade e composição)
- Fatores do revestimento (espessura, teor de fósforo, contaminantes e tratamento térmico)

2.3.1.2 Propriedade e especificações do revestimento de Ni-P

Na tabela 2, são apresentadas algumas propriedades da camada de Ni-P com base nos teores de níquel e fósforo:

Tabela 2 - Propriedades dos revestimentos de níquel-fósforo

Tipo do revestimento	Baixo fósforo	Médio fósforo	Alto fósforo
Teor de níquel, % (massa)	96 a 99	92 a 95	88 a 91
Teor de fósforo, % (massa)	1 a 4	5 a 8	9 a 12
Dureza micro Vicker (s/tratamento térmico), HV	650-750	500-550	450-500
Dureza micro Vicker (c/tratamento térmico), HV	1000-1050	900-950	850-900
Ponto de fusão, °C	1200	890	870
Massa específica, g/cm ³	8,5-8,7	8,1-8,3	7,7-7,8
Resistividade, $\mu \Omega/cm$	50	70	90
Resistência à abrasão	superior	muito boa	muito boa
Soldabilidade	boa	média	ruim

Fonte: TRACY & SHAWHAM (1990); RIEDEL (1991)

A densidade de níquel puro é de $8,9 \text{ g/cm}^3$. A densidade do níquel não eletrolítico não é constante e diminui sensivelmente com o aumento do teor de fósforo. Por exemplo, um depósito contendo 3% de fósforo tem uma densidade de $8,52 \text{ g/cm}^3$ enquanto a 11%, a densidade é de apenas $7,75 \text{ g/cm}^3$ (PARKINSON, 1997)

A relação entre o teor de fósforo e a densidade é mostrada na Figura 12. A densidade diminui de maneira linear, com o aumento do teor de fósforo no revestimento.

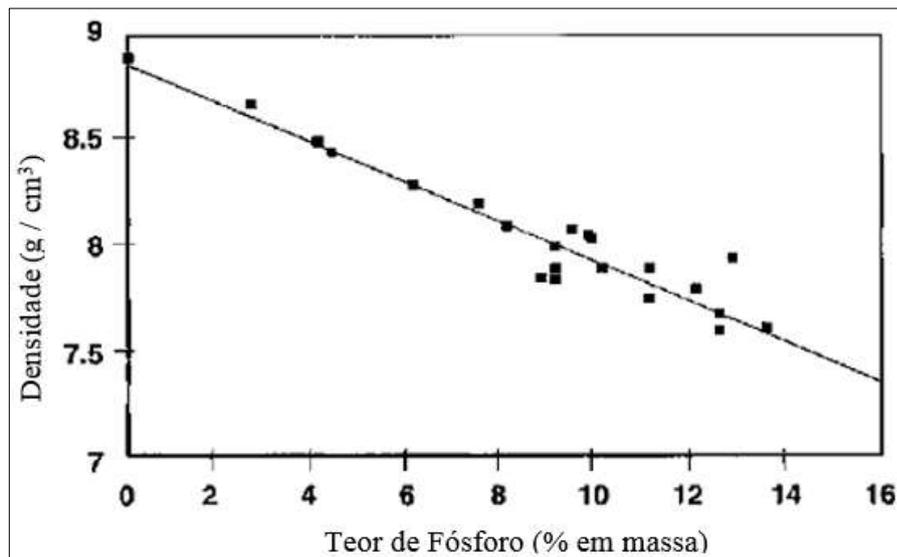


Figura 12 - Densidade do Ni-P em função do teor de fósforo (PARKINSON, 1997)

Uma característica de grande importância em todas as aplicações para o níquel não eletrolítico é a capacidade de produzir depósitos com um grau muito elevado de uniformidade de espessura. É obviamente benéfico ao revestir peças complexas com dimensões críticas, tais como válvulas de esfera ou componentes roscados. Esta enorme vantagem sobre o níquel eletrodepositado é devido ao fato de que não há corrente envolvida aplicada e os problemas associados de distribuição de corrente não existem (PARKINSON, 1997).

Ainda segundo Duncan (1986) como o Ni-P é um processo químico sem fluxo de corrente envolvido, a taxa de deposição de níquel em todas as áreas deve ser igual, desde que as condições de solução uniforme sejam mantidas. A temperatura, o pH, a agitação e a composição da solução são os parâmetros que controlam as taxas de deposição e a espessura uniforme, a menos que estes sejam autorizados a variar ao longo da superfície da peça.

A resistência à abrasão está diretamente relacionada ao teor de fósforo, ao tratamento térmico e a aderência à superfície do metal base. De uma maneira geral, o aumento do teor de fósforo e o incremento da dureza proporcionada pelo tratamento térmico aumentam a

resistência à abrasão. Os testes de abrasão são especificados em função do uso específico do revestimento de Ni-P conforme recomenda a norma ISO 4527, anexo L (1987).

A dureza do níquel é um fator muito importante em muitas aplicações bem-sucedidas. Além disso, há uma variável de interesse muito especial, é o efeito do tratamento térmico. O tratamento térmico do Ni-P resulta num aumento dramático na dureza para níveis semelhantes aos da placa de cromo (TAHERI, 2003). A temperatura ideal para o tratamento térmico é de 345 a 400 ° C (ROSS, 1992).

Conforme o Metal Quality Finishing Guide (1990), o tratamento térmico é frequentemente utilizado para melhorar a adesão ou para modificar as propriedades de modo a satisfazer as necessidades de uma aplicação particular. Como resultado do tratamento térmico, a dureza, resistência à corrosão, resistência ao desgaste, ductilidade e estresse, propriedades de fadiga, propriedades magnéticas e outras qualidades do depósito podem ser afetadas.

Para que um revestimento de Ni-P aplicado sobre o aço-carbono ou liga venha atender as condições adversas da produção de petróleo corrosivos e contato com ácidos do processo de estimulação dos poços, é fundamental a adoção de uma metodologia de inspeção crítica, continuada e *in situ*, que contemple o processo de fabricação dos equipamentos e o processo de deposição com base na norma ISO 4527 (1987).

Na inspeção crítica do processo de deposição de Ni-P é importante conhecer as diversas rotinas que compreende o processo propriamente dito, devendo ser inspecionados, entre outros, as áreas de preparação (jateamento e limpeza química), o laboratório de controle do processo (pessoal qualificado, equipamentos de avaliação e procedimentos), os banhos eletroquímicos, a área de acabamento e o tratamento térmico de difusão (CARDOSO, 2006).

Na inspeção propriamente dita das peças devem ser requeridos para avaliação os seguintes parâmetros: aparência, uniformidade de camada, espessura conforme requisitado, abrasão, composição química, aderência (teste de aderência e / ou choque térmico), porosidade e dureza. Além disso, tendo em vista a corrosividade do petróleo, principalmente, oriundos de jazidas contendo CO₂ e H₂S, é conveniente a realização de ensaios de corrosão visando aumentar a segurança da aplicação e do uso do revestimento de Ni-P em condições adversas. A seguir, são especificadas as condições de aceitação do revestimento:

Durante a inspeção visual antes e depois do tratamento térmico de difusão, as peças revestidas não devem apresentar defeitos como alvéolos, esfoliações, bolhas, trincas, depósitos ou falhas que possam constituir um impedimento no desempenho do material. O método de determinação da espessura da camada de Ni-P deve ser especificado pelo usuário

e/ou estabelecido de comum acordo entre as partes, podendo ser usados métodos microscópicos, magnéticos, coulométricos, etc (MAINIER, 2011)

A microscopia ótica determina a espessura e a uniformidade da deposição, porém, tal método é destrutivo. Visando a sanar este tipo de problema é permitida a utilização de um corpo-de-prova (testemunho) representativo para medição da espessura da camada, a figura 13 mostra uma micrografia do revestimento sobre o metal de base.

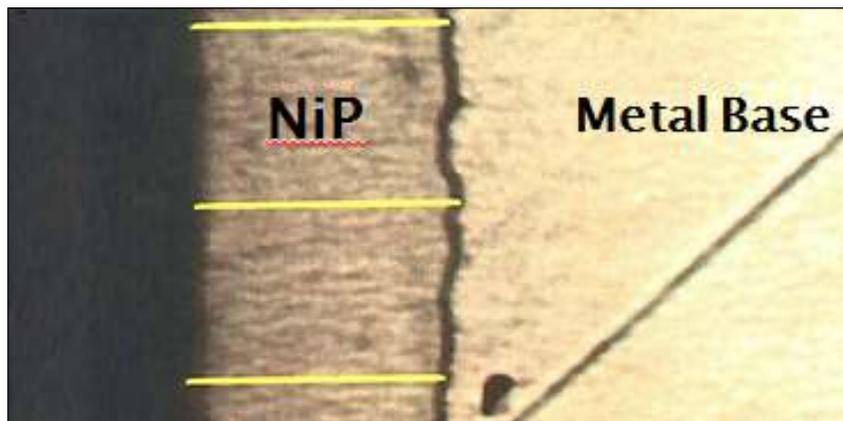


Figura 13 - Revestimento de Ni-P sobre o metal base (Elaborada pelo autor)

A espessura mínima requerida pelas normas ASTM B733 (1997) e ISO 4527 (1987) para condições de serviço muito severo é $75\mu\text{m}$. Para uma comparação prática, as micrografias do revestimento de Ni-P aplicado sobre aço-carbono mostram na Fig. 14, a seguir, exemplos de uniformidade de camada (Fig. 14a), enquanto na Fig. 14b são apresentados defeitos ocorridos durante o processamento de deposição. A figura 15 mostra o revestimento de Ni-P com porosidade

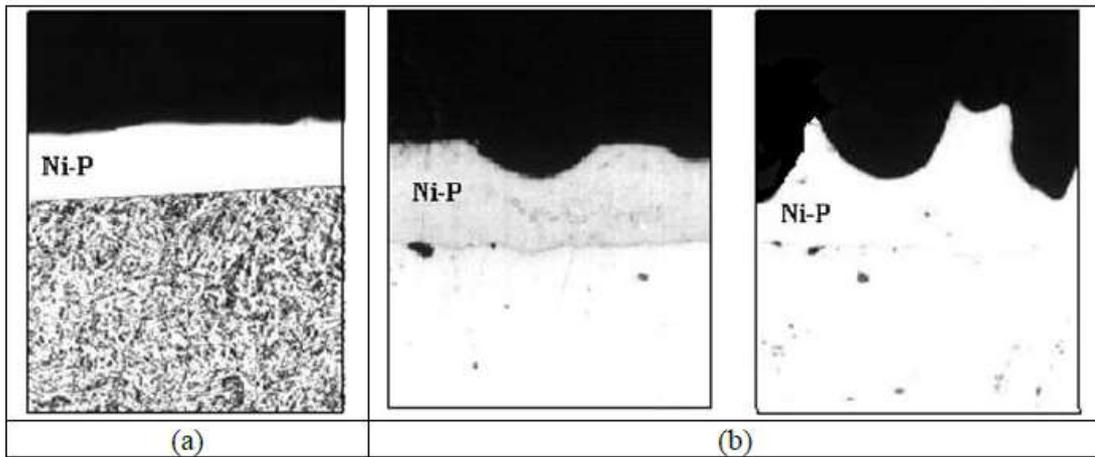


Figura 14 - Micrografias de revestimento Ni-P aplicado sobre aço-carbono: (a) Camada uniforme; (b) – Camadas com defeitos (MAINIER, 2011)

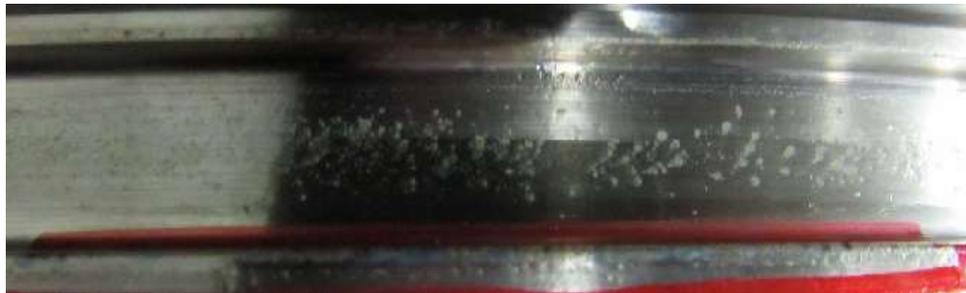


Figura 15 - Porosidade no revestimento de Ni-P (Elaborada pelo autor)

A deposição de níquel-fósforo deve ser isenta de falhas e porosidade de modo a impedir o contato do meio corrosivo com o metal-base, pois, o processo corrosivo tem início, muitas vezes, por meio de poros ou falhas. Este problema se agrava quando o metal-base é anódico em relação ao revestimento, originando assim uma pilha galvânica (MAINIER, 2011)

Muitas das propriedades dos revestimentos de Ni-P, tais como adesão e resistência à corrosão, estão diretamente relacionadas com a sua porosidade. A porosidade do revestimento de Ni-P está relacionada com muitos parâmetros. Estas incluem características de superfície do substrato tais como rugosidade e morfologia, pré-tratamento do substrato, espessura do revestimento, agitação e filtração. Existem muitos métodos para medir e avaliar a porosidade de uma superfície revestida. Os seguintes são alguns dos métodos comuns de medição de porosidade:

- Teste de ferroxyl [TOMLISON e MAYOR, 1988; MUNEMASS e KUMAKIRI, 1991], Norma ASTM B733 (1997)
- Teste de SO₂, Norma ASTM G87 (1988)
- Teste de vapor de ácido nítrico, Norma ASTM Standard B 735 (1984).

Na avaliação da porosidade do Ni-P revestimento utilizada neste trabalho foi usado o método ferroxyl que consta colocação de um papel de filtro sobre a peça e em seguida a aplicação de uma solução de ferrocianeto de potássio ($[K_3Fe(CN)_6]$) e 15 g/L de cloreto de sódio (NaCl) a 25°C sobre a peça durante 30 segundos.

O aparecimento de pontos azulados indica porosidade e o ataque ao metal base conforme mostra, a seguir, figura 16.



Figura 16 - Teste ferroxyl aplicado para determinar a porosidade de camada Ni-P sobre aço-carbono
(Elaborada pelo autor)

A dureza da camada de Ni-P indica se peça sofreu ou não tratamento térmico específico e geralmente varia de 500 a 580 HV (micro dureza Vickers). Após tratamento térmico dependendo do tempo de exposição e da temperatura a dureza pode variar de 600 a 1100 HV. Os tratamentos térmicos aplicados aos revestimentos de Ni-P devem obedecer às indicações das normas a fim de minimizar a ocorrência de fissuras ou trincas (ISO 4527, anexo J, 1987).

Trabalhos desenvolvidos mostram que os tipos de banhos determinam as relações dos teores de níquel e fósforo na liga e o aumento do teor de fósforo reduz a dureza com e sem tratamento térmico conforme mostra a tabela 3, a seguir (AGARWALA & AGARWALA, 2003):

Tabela 3 – Dureza do depósito de Ni-P em aço-carbono

Teor de fósforo (%)	Dureza (HV 100)	Dureza (HV 100) com tratamento térmico
2 a 3	700	1000
6 a 9	550	920
10 a 12	510	880

Fontes: AGARWALA & AGARWALA (2003)

As causas dos problemas de corrosão do Ni-P nos equipamentos de exploração de petróleo são complexas e o desempenho pode estar relacionado com as diferenças de composição do petróleo, concentração de sais dissolvidos no meio, concentração de gases presentes no meio, temperatura, pressão, velocidade e viscosidade dos fluidos, ou mesmo aos diferentes tipos de Ni-P (DUNCAN, 1981).

Além da possibilidade de utilização de inibidores de corrosão para contribuir na proteção dos equipamentos, faz-se necessário controles severos do processo de aplicação do revestimento de Ni-P. Sendo assim, O Ni-P comporta-se como um revestimento nobre, portanto as não conformidades (como porosidade) devem ser reduzidas para não potencializar o processo de falha por corrosão.

Na avaliação do desempenho do revestimento Ni-P em diferentes meios agressivos são utilizados ensaios de laboratório e de campo. No caso da produção de petróleo este revestimento Ni-P tem se mostrado bastante atrativo, tendo em vista sua boa resistência em diversos meios corrosivos, como gases corrosivos (CO_2 , H_2S) e águas de alta salinidade, contaminantes comumente encontrados nos petróleos. Entretanto, é fundamental estabelecer dois fatores são importantes na resistência à corrosão: o teor de fósforo que deve ser superior a 10 % (massa) e a espessura que não pode ser inferior a 75 μm (MAINIER et al, 2007).

A produção de petróleo e gás é um mercado importante para revestimentos de níquel não eletrolítico. Ambientes típicos encontrados por ferramentas e equipamentos utilizados na produção de petróleo e gás incluem salmouras, CO_2 , H_2S e temperaturas acima de 100°C.

Areia e outros grãos também podem ser encontrados, agravando os problemas de corrosão que podem se desenvolver. As figuras 17 e 18 mostram os diagramas esquemático de poço de petróleo típico, indicando os vários componentes principais sujeitos a corrosão e desgaste.

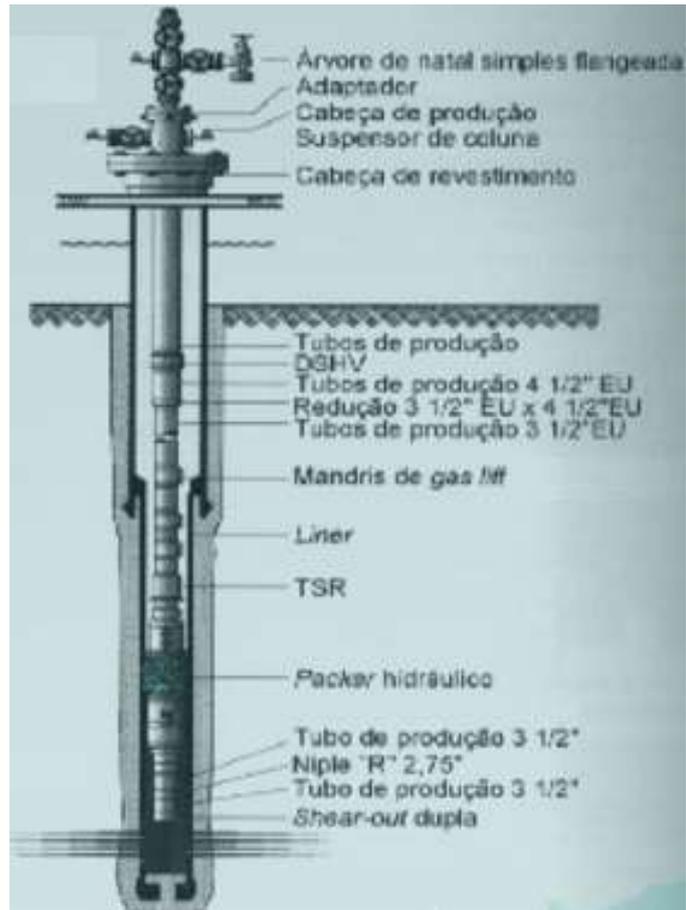


Figura 17 - Estrutura geral de poço de produção com árvore de natal complementar (CHAVES, 2008)

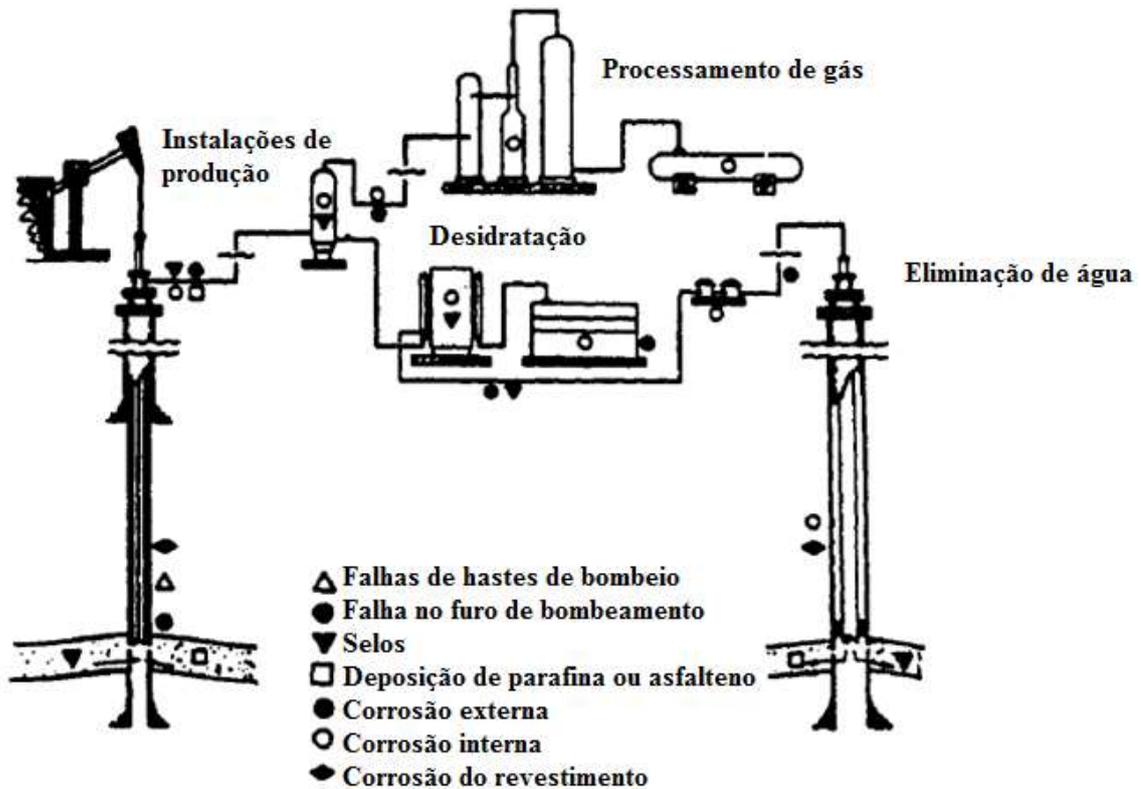


Figura 18 - Diagrama esquemático de um poço de petróleo típico (COLARUOTOLO, 1990)

Tubos e ferramentas utilizados na produção de petróleo e gás são uma excelente aplicação para o Ni-P (DUNCAN, 1986). As ferramentas e tubos, em sua maior parte são feitos de aço carbono e se deixado desprotegido, pode durar apenas alguns meses sob condições severas. Quando comparado em uma relação custo / desempenho, o revestimento de níquel fornece a proteção superior em comparação com outros processos (COLARUOTOLO, 1990).

2.3.2 Inibidores de corrosão

Inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina o processo corrosivo, diminuindo a tendência da reação do metal ou da liga com o meio. Substâncias com essas características têm sido muito usadas como um dos melhores métodos para proteção contra corrosão, e muitas pesquisas, visando à utilização de novos compostos com esse objetivo, têm sido estimuladas por diversas indústrias (GENTIL, 2007).

O mecanismo de atuação dos inibidores de corrosão está baseado na formação de uma barreira ou filme na superfície do metal, que impede ou retarda as reações de corrosão,

e/ou na alteração do meio corrosivo, tornando-o menos agressivo (MAINIER e SILVA, 2004).

Os inibidores de corrosão são utilizados nos mais diversos segmentos industriais. Na indústria petrolífera, por exemplo, apresentam grande eficiência anticorrosiva na proteção interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras; na área de refino; na produção propriamente dita de petróleo; na injeção de água; em recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração (MAINIER, 1996).

Segundo ELIAS (2010) em operações de acidificação de matriz, são incorporados vários aditivos ao fluido de tratamento que podem auxiliar na minimização de possíveis prejuízos causados pela ação dos ácidos. Dentre os inúmeros aditivos, destacam-se os inibidores de corrosão que são frequentemente usados para proteger os equipamentos do poço que ficam em contato direto com o fluido de tratamento.

Como existem diferentes materiais metálicos ao longo de toda a extensão do poço de petróleo, o inibidor de corrosão escolhido deve ser capaz de protegê-los a ponto de garantir uma taxa de corrosão mínima, proporcionando um aumento da vida útil dos componentes metálicos que integram a estrutura do poço (ELIAS, 2010).

Conforme Araújo (2005) as principais aplicações dos inibidores são:

- Destilação de petróleo;
- Tratamento de água (caldeira, refrigeração e de injeção em poços de petróleo);
- Limpeza química e decapagem ácida;
- Sistemas de oleodutos e gasodutos;
- Testes hidrostáticos;
- Sistema de embalagem;
- Área de perfuração, produção, completação -fluidos e acidificação em poços de petróleo.

Os critérios básicos para seleção de inibidores são:

- Deve ser compatível com o processo;
- Deve ser solúvel e estável (incluindo temperatura e pressão);
- Não deve formar resíduos ou espuma;
- Não deve ser poluente e tóxico;
- Custo baixo, inclusive despejo.

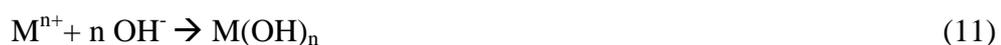
2.3.2.1 Classificação dos inibidores de corrosão

Existem diferentes classificações para os inibidores, entre as quais aquelas baseadas na composição e comportamento. Quanto a composição química, os inibidores podem ser classificados em orgânicos e inorgânicos, e quanto ao comportamento, podem ser divididos em anódicos, catódicos, oxidantes, não-oxidantes e de adsorção (GENTIL, 2007).

Os inibidores orgânicos formam uma película protetora através da adsorção na superfície do metal. Já os inibidores inorgânicos podem atuar inibindo as reações de oxirredução (reações catódicas, anódicas ou ambas) que formam um filme protetor ou promoverem a adsorção na superfície metálica (BUENO, 2008).

Os mecanismos de ação são influenciados pela natureza e carga superficial do metal, pelo tipo de eletrólito agressivo e pela estrutura química do inibidor. São exemplos de inibidores orgânicos as aminas alifáticas e aromáticas que são compostos à base de nitrogênio e a tioureia e seus derivados que possuem átomos de enxofre em sua composição. Dentre os inorgânicos estão os fosfatos e cromatos (COSTA et al., 2001).

Os inibidores anódicos reprimem reações anódicas, retardando ou impedindo a reação no anodo, elevando o potencial do metal para valores mais nobres. Funcionam geralmente, reagindo com o produto de corrosão, ocasionando um filme aderente, e extremamente insolúvel, na superfície do metal, o que permite a ocorrência da polarização anódica. Substâncias como hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos, são inibidores anódicos, porque reagem com os íons metálicos M^{n+} produzidos no anodo, formando produtos insolúveis, que têm ação protetora. Tem-se a sua hidrólise com a formação do íon hidroxila, OH^- conforme a reação 10 e em seguida o íon OH^- reage com o íon metálico M^{n+} , formado na oxidação do anodo, de acordo com a reação 11 (GENTIL, 2007; CARDOSO, 2005).



Para o uso de inibidores anódicos, deve-se ter o cuidado de manter a concentração do inibidor acima do valor da concentração crítica, em todas as partes do sistema, caso contrário, o produto insolúvel e protetor não se formará em toda a extensão da superfície a ser protegida e ocorrerá corrosão localizada nas áreas não protegidas (GENTIL, 2007)

Já os inibidores catódicos atuam reprimindo reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo, assim, o processo catódico. Essa inibição provoca acentuada polarização catódica. Os inibidores catódicos agem, portanto, fazendo uma polarização catódica, e como o metal, no catodo, não entra em solução mesmo que esse não esteja totalmente coberto, não haverá corrosão localizada nessas áreas. Logo, esses inibidores, quaisquer que sejam as suas concentrações, são considerados mais seguros, o que não ocorre com os anódicos, como visto anteriormente (ARAÚJO, 2010).

Diferente dos inibidores anódicos, os catódicos não necessitam de uma concentração ideal para serem eficazes, ou seja, quaisquer que sejam suas concentrações são considerados mais seguros (CARDOSO, 2005; GENTIL, 2007).

Esses inibidores estão relacionados com a capacidade do inibidor de passivar o metal. Os inibidores oxidantes são aqueles que não precisam da presença do oxigênio na solução para manter a camada de óxido formada sobre a superfície do metal. Já no caso dos inibidores não-oxidantes, eles precisam da presença do oxigênio na solução para proteger a camada de óxido na superfície do metal (DUGATTO, 2006).

Os inibidores de adsorção atuam a partir da formação de um filme protetor sobre as regiões catódicas e anódicas da superfície metálica devido ao processo de adsorção entre o inibidor e o metal (MACHNIKOVA et al., 2008).

As películas de proteção ocasionadas pelos inibidores de adsorção são afetadas por vários fatores, como velocidade do fluido, volume e concentração do inibidor usado para tratamento, temperatura do sistema, tipo de substrato eficaz na adsorção do inibidor, tempo de contato entre o inibidor e a superfície metálica e a composição do fluido do sistema irão determinar a eficiência do inibidor, que está diretamente ligada a sua capacidade de formar e manter uma película de proteção estável (GENTIL, 2007).

Os inibidores de adsorção são, na maioria, compostos orgânicos com grupos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Como exemplos, podem-se citar as aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (CARDOSO, 2005; SILVA, 1981; WEST, 1965).

2.3.3 Processo de adsorção dos inibidores

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente de uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorvatos (inibidores), enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é conhecida como adsorvente (superfície metálica). Os principais tipos de adsorção são: física e química (ATKINS, 2011).

A adsorção física (fisissorção) decorre da ação de forças de atração intermoleculares fracas conhecidas como forças de Van der Waals, entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Neste tipo de interação os valores das entalpias de adsorção estão na ordem de grandeza de -20 KJ/mol, sendo esta pequena variação insuficiente para romper as ligações químicas das moléculas que são adsorvidas (inibidores), mantendo assim sua natureza química (ATKINS, 2011; KANDEMIRLI, SAGDINC, 2007).

O inibidor que adsorve fisicamente na superfície metálica, pode ser removido com maior facilidade e um aumento de temperatura causa uma diminuição na quantidade adsorvida (ATKINS, 2011; CASTELLAN, 1995; GUEDES, 1996).

Já na adsorção química (quimissorção), as moléculas ou átomos se adsorvem na superfície metálica através de ligações químicas, sendo estas covalentes, que envolvem transferências de elétrons resultando em uma interação intensa entre as espécies envolvidas. A entalpia da adsorção química é bem mais negativa do que a adsorção física, sendo estes valores na faixa de - 200 KJ/mol, este alto valor permite afirmar que este tipo de adsorção é um processo lento em baixas temperaturas, como em temperatura ambiente. (ATKINS, 2011; CASTELLAN, 1995).

Uma vez que todos os processos de adsorção são exotérmicos, a quantidade do inibidor adsorvido na superfície decresce com o aumento da temperatura. Já na temperatura ambiente o teor de adsorção é proporcional à concentração do inibidor. A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração do inibidor é conhecida como a isoterma de adsorção.

2.3.3.1 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção descreve o equilíbrio entre a concentração de uma espécie na fase em que está presente e a interface do metal. Quando o equilíbrio é atingido, obtêm-se então a isoterma de adsorção. Assim, o grau de cobertura (Θ) da superfície metálica pelo adsorvato (inibidor) é representado graficamente em função da concentração do inibidor presente na solução aquosa estudada (VALLUS, 2009).

O grau de cobertura é dado por:

$$\theta = \frac{i_{s,i} - i_{c,i}}{i_{s,i}} \quad (12)$$

Onde:

$i_{s,i}$ = densidade de corrente sem inibidor;

$i_{c,i}$ = densidade de corrente com inibidor;

Θ = grau de cobertura da superfície.

Na literatura diversos modelos descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Com o intuito de avaliar o processo de adsorção do inibidor estudado sobre a superfície metálica serão percorridas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

A isoterma de Langmuir é o modelo mais simples utilizado para representar a adsorção em monocamada. Esta isoterma baseia-se em três hipóteses (ATKINS, 2011):

- i. A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada do adsorvato;
- ii. Os sítios de adsorção existentes são equivalentes uns aos outros, e a superfície é uniforme;
- iii. Não ocorre interação entre as moléculas que são adsorvidas, desta forma a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um certo sítio independe da ocupação dos sítios vizinho.

A isoterma de Langmuir é representada pela equação 13 (ARAÚJO, 2010; ALMEIDA, 2012):

$$KC = \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad (13)$$

Onde:

K = constante de equilíbrio de adsorção;

Θ = grau de cobertura da superfície;
 C = concentração do inibidor.

De forma a gerar o gráfico para a isoterma de Langmuir, deve-se linearizar a equação 13, dada pela equação 14:

$$\log C = \log \left[\frac{\theta}{(1-\theta)} \right] - \log K \quad (14)$$

A isoterma de Freundlich é a mais antiga relação que se conhece descrevendo a adsorção reversível e não ideal, sendo não restrita a formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado em adsorção multicamada com distribuição não uniforme do calor de adsorção e afinidades sobre uma superfície heterogênea. Atualmente, a isoterma de Freundlich é amplamente aplicada em sistemas heterogêneos, especialmente para compostos orgânicos ou espécies altamente interativas em carvão ativado (AHMED E DHEDAN, 2012).

Surgiu para ajustar os dados experimentais que não obedeciam à equação proposta por Langmuir. De acordo com essa isoterma o mecanismo de adsorção é de caráter exponencial e é representada pela equação (Eq.15):

$$KC^{\frac{1}{n}} = \theta \quad (15)$$

Onde:

K = constante de equilíbrio de adsorção;
 Θ = grau de cobertura da superfície;
 C = concentração do inibidor.

De forma a gerar o gráfico para a isoterma de Freundlich, deve-se linearizar a equação 15:

$$\log \theta = \log K + \log \left[\frac{1}{n} \right] \log C \quad (16)$$

Um gráfico de $\log (C/\Theta)$ versus $\log (C)$, permite determinar as constantes e o valor de K_{ads} representa a capacidade máxima de adsorção de um adsorbato em um adsorvente, e

$1/n$ é uma constante que descreve a intensidade de adsorção, sendo favorável na faixa de 0 a 1. Esses dois parâmetros obtidos são importantes para determinar a capacidade de adsorção de diferentes adsorventes. Se $1/n < 1$, existe uma interação entre o adsorvente e o adsorbato (GUINESI et. al., 2007).

A isoterma de Temkin considera que os efeitos do calor de adsorção diminuem linearmente com a cobertura das interações entre o adsorbato e adsorvente e é caracterizada por uma diminuição uniforme das energias de ligação (AOKI et al., 2002).

A isoterma de Temkin é representada pela equação (12):

$$\log \left[\frac{\theta}{C} \right] = \log K + g\theta \quad (16)$$

Onde:

Θ = grau de cobertura da superfície;

K = constante de equilíbrio de adsorção;

C = concentração do inibidor.

g = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas

2.3.3.2 Variação da função de Gibbs

A variação da função de Gibbs (energia livre), $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, é dada pela diferença entre as energias livres molares dos produtos de uma reação em seus estados – padrão e as dos reagentes em seus estados – padrão (AOKI, 2002).

A constante de equilíbrio de adsorção (K) pode ser obtida a partir das equações das isotermas, o que leva ao cálculo da energia livre de adsorção (variação da função de Gibbs), $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, de acordo com a equação (17) (MISTRY et al., 2012):

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -R.T.\ln(55,5.K) \quad (17)$$

Onde:

R = constante dos gases (8,3145 J/K.mol);

T = temperatura absoluta (K);

O valor de 55,5 refere-se à concentração da água em mol/L.

À temperatura e a pressão constantes, as reações químicas são consideradas espontâneas no sentido da diminuição da função de Gibbs, $\Delta G_{T, P} < 0$. Através da determinação do valor de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (em módulo), é possível classificar o tipo de adsorção

existente. Para valores maiores que 25,2 KJ/mol, a adsorção é considerada química, caso contrário, a adsorção será física (ARAÚJO, 2010; ATKINS, 2011).

Abaixo é apresentado a comparação entre os processos de fisiosorção e quimiosorção (ISRAELACHVILI, 1991; MASE, 1996).

Fisiosorção (Adsorção Física):

- Calor de adsorção inferior a 20 KJ/mol;
- A espécie adsorvida conserva sua natureza;
- A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente;
- Especificidade baixa;
- Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato;
- Energia de ativação baixa;
- Adsorção pode acontecer em multicamada;

Quimiosorção (Adsorção Química)

- Calor de adsorção superior a 20 KJ/mol;
- A espécie adsorvida sofre uma transformação e origina-se uma espécie diferente;
- A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente;
- Especificidade elevada;
- Adsorção pode acontecer a temperaturas elevadas;
- Energia de ativação elevada;
- Adsorção somente em monocamadas.

2.3.4 Inibidores para meio ácido

Os inibidores indicados para proteger peças metálicas em meios contendo eletrólitos ácidos são os inibidores de adsorção. Estes inibidores se adsorvem sobre a superfície metálica, formando e mantendo um filme, que está diretamente relacionado a fatores como a concentração do inibidor, temperatura, velocidade e a composição do fluido do sistema, natureza da superfície metálica e o tempo de contato entre o inibidor e o metal, que podem afetar o número de moléculas adsorvidas na superfície metálica (COELHO, 2005).

Segundo Mainier *et al.* (2009), geralmente, uma formulação inibidora comercial para uso em acidificações de poços de petróleo, é constituída por uma mistura de várias

substâncias, que guardam entre si princípios de compatibilidade apresentando as seguintes características:

- Capacidade para formar uma película adsorvida ou quimissorvida na superfície metálica;
- Capacidade para dispersar ou impedir o contato da água com a superfície metálica;
- Capacidade para dispersar os produtos formados pela reação do ácido com a rocha reservatório;
- Ter propriedades antiespumantes;
- Ser solvente ou co-solvente para solubilizar estas substâncias no meio ácido;
- Ser compatível com outros aditivos, tais como: dispersantes, complexantes, biocidas, etc.

Em sistemas ácidos, os inibidores de corrosão podem ser classificados com base nas características físico-químicas das substâncias e/ou na capacidade de evitar as reações anódicas e catódicas que ocorrem na superfície metálica. Os inibidores de adsorção são os inibidores de corrosão mais indicados para proteger superfícies metálicas em meios contendo eletrólitos ácidos (MAINIER et al., 2011).

Os inibidores de adsorção de origem orgânica, segundo dados da literatura, são preferencialmente utilizados em processos em meio ácido como, por exemplo, a estimulação de poços de petróleo. (BOUKLAH et al., 2006; QURASHI et al., 2006; CARDOSO et al., 2005; ELKADI et al., 2000). Portanto o álcool acetilênico (2-Propyn-ol-1 ou álcool propargílico) será utilizado neste trabalho, uma vez que possui grande potencial de inibição para o aço carbono em meio ácido de acordo com referências bibliográficas levantadas.

2.3.4.1 Álcool propargílico (2-Propyn-ol-1)

Os compostos de acetileno são conhecidos como inibidores eficazes de corrosão de metais em soluções ácidas, especialmente para ligas de ferro e aço. O mais simples entre eles é o álcool propargílico (2-Propyn-ol-1), utilizado como um aditivo na acidificação de poços de petróleo, em produtos químicos de limpeza etc (MORAD, 1999).

O álcool propargílico (2-Propyn-ol-1) é um líquido viscoso de coloração clara, solúvel em álcool, solventes orgânicos e CCl_4 , miscível com água, benzeno, clorofórmio, etanol, éter, 1,2-dicloroetano, acetona e piridina. É imiscível em solventes de hidrocarbonetos alifáticos. Possui massa molecular de 56,06 g/mol, massa específica de 0,9715 g/cm³ a 25°C e ponto de fusão de 114°C (O'NEIL, 2001).

Na literatura são encontrados diversos trabalhos mostrando que o álcool propargílico (2-Propyn-ol-1) possui boa eficiência de inibição para diferentes ligas e para o aço carbono.

Nos resultados de perda de massa realizados por Spinelli (1990), o álcool propargílico atuou como excelente inibidor de corrosão do aço carbono em meio de ácido sulfúrico H_2SO_4 .

Morad (1999) estudou a influência do álcool propargílico na corrosão do aço carbono em soluções de H_3PO_4 . Os resultados das técnicas de polarização potencioestática e espectroscopia de impedância eletroquímica demonstraram que existe uma relação linear entre a velocidade de corrosão do aço carbono e a concentração de H_3PO_4 . O álcool propargílico (2-Propyn-ol-1) inibe a reação de corrosão catódica em temperaturas iguais ou maiores que $40^\circ C$, mas acelera a anódica sem mudar o mecanismo de ambas as reações. A inibição pelo álcool propargílico do aço carbono em H_3PO_4 é atribuída à adsorção do álcool sobre a superfície do aço através das ligações triplas dos átomos de carbono.

Jayaperumal (2010), estudou o efeito de inibição do álcool propargílico (2-Propyn-ol-1) e do álcool octílico sobre a corrosão do aço carbono em solução de HCl comercial 15% para as temperaturas de $30^\circ C$ e $105^\circ C$ através de medidas de perda de massa e estudos de polarização. Verificou que a eficiência do inibidor aumenta com o aumento da sua concentração e diminui com o aumento da temperatura.

2.4 ÀCIDO CLORÍDRICO – UTILIZAÇÃO E PROPRIEDADES

Durante o processo de extração do petróleo também ocorre corrosão devido ao uso de uma solução de ácido clorídrico em rochas carbonáticas. O ácido é utilizado com o objetivo de acidificar a matriz e promover a estimulação ou aumentar a produtividade de poços de petróleo, uma vez que os espaços porosos e canais da matriz rochosa podem ser parcialmente obstruídos pelo depósito de substâncias sólidas, comprometendo a capacidade de produção do poço. Porém, o uso do ácido clorídrico eleva a taxa de corrosão dos materiais metálicos que constituem a estrutura do poço (CARDOSO et al., 2005), como mostra a Figura 19.



Figura 19 - Corrosão por injeção de ácido clorídrico em tubos de aço-carbono (MAINIER, 2010).

A corrosão do aço em presença de cloretos é resultante de reações de oxirredução, como mostram as seguintes reações:

- Reação anódica (dissolução metálica): $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Reação catódica (desprendimento de hidrogênio): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- Reação total: $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$

É importante lembrar que as propriedades físicas do ácido clorídrico, tais como temperatura de ebulição, fusão, densidade e pH dependem da concentração do ácido em solução. (PERRY, 1984; ASPEN PROPERTIES, 2003)

- **Aspecto:** Líquido incolor ou levemente amarelado. Quando concentrado tem um odor acre e picante, é higroscópico e libera vapores visíveis (muito volátil);
- **Peso Molecular:** 36,465 g/mol;
- **Temperatura Crítica:** 51,4°C;
- **Pressão de Vapor:** 11 mm Hg a 20°C;
- **Solubilidade na Água:** Solúvel;
- **pH:** 2 (numa solução 0,2%) / 0 (numa solução 1 mol/L);
- **Ponto de Fusão:** -114,2°C;
- **Ponto de Ebulição:** -85,03 °C a 1 atm;
- **Ponto de Fulgor:** Não Inflamável;
- **Densidade:** de 1,01 a 1,21 (dependendo da concentração);
- **Densidade:** 1,18 g/cm³ (da solução de HCl a 38% em água);

- **Solubilidade em água:** as soluções de HCl em água, ao limite de 72 g/100 ml (20 °C), são solúveis em todas as proporções, ou ditas miscíveis;
- **Solubilidade em outros produtos:** solúvel no álcool, no éter, no benzeno, na acetona, no ácido acético e no clorofórmio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos de análise empregados no estudo da eficiência do álcool propargílico (2-Propyn-ol-1) como inibidor de corrosão em meio ácido para aplicação em revestimento de Ni-P.

3.1 CONFECÇÕES DOS CORPOS-DE-PROVA DE NI-P

Com base na literatura referente à utilização de revestimento de Ni-P na produção de petróleo foram confeccionados por uma empresa do segmento de revestimentos metálicos na cidade de São Paulo cupons de aço carbono (substrato), com as dimensões apresentadas na figura 20 para aplicação em um banho comercial de Ni-P (sais de níquel e hipofosfito de sódio) com vista a formar um revestimento com 10,39 % em fósforo e nas seguintes espessuras de Ni-P: 10,37 μm , 38,39 μm , 67,40 μm e 85,37 μm .

A espessura do revestimento foi determinada com o microscópio GIPPO e as espessuras encontradas para este trabalho foram determinadas pela média de cinco medições da espessura na superfície do corpo de prova.

Já o teor de fosforo foi determinada pelo espectrômetro de plasma Varian, modelo ICP/OES Vista MPX. A massa específica de Ni-P foi determinada através da interpretação do gráfico mostrado na figura 12 e foi utilizado como referência o teor de fósforo encontrado no espectrômetro.

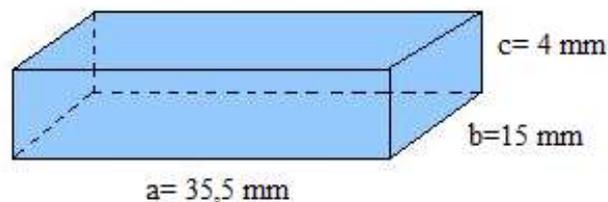


Figura 20 – Dimensões do corpo de prova (CP)

A aparência dos cupons revestidos é apresentada na Figura 21



Figura 21 - Corpos de prova de aço carbono utilizados nos ensaios (Elaborada pelo autor)

3.2 REAGENTES USADOS NOS ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS E ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os reagentes utilizados nos experimentos foram:

- Ácido clorídrico (HCl) nas concentrações de 5 e 10 % em volume.
- Álcool propargílico (C_3H_4O ; $HC\equiv CH_2-OH$) com 98 % de pureza, nas concentrações de 0,63 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L para adição nas soluções de ácido clorídrico.

3.3 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA (ENSAIO GRAVIMÉTRICO) DA CAMADA DE NI-P

Os corpos-de-prova (CP) foram lavados com água corrente, a oleosidade foi removida com acetona, álcool etílico e secados com ar quente. Em seguida, a temperatura ambiente, os CP foram pesados em balança analítica com precisão de quatro casas decimais. A massa de Ni-P foi determinada pela equação:

$$m = \rho \cdot A \cdot e \quad (1x)$$

Onde:

m = massa da camada de Ni-P;

ρ = massa específica da camada de Ni-P = $7,95 \times 10^{-3} \text{ mg/mm}^3$;

A = área superficial, mm^2 ;

e = espessura, mm.

O ensaio constou, essencialmente, da colocação dos CP em recipientes de polietileno com capacidade de 100 mL onde os corpos-de-prova ficaram imersos, completamente, nas soluções ácidas com e sem inibidor de corrosão e mantidos a temperatura do ensaio em um banho termostático (Figura 22) durante o tempo de exposição. As temperaturas foram mantidas a 25°C e 60°C, enquanto os tempos de exposição foram 1h, 4h e 7h.



Figura 22 - Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico em solução ácida

Após cada ensaio gravimétrico, os CP foram lavados com água corrente, álcool etílico e secos com ar quente. Após a secagem e a temperatura ambiente, os CP foram novamente pesados na mesma balança analítica.

As taxas de corrosão foram calculadas em $\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$ conforme estabelecido na norma ASTM G1-72 (1999), baseando-se na área inicial total da superfície do corpo de prova e a massa perdida durante o teste.

3.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS – CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Foram obtidas as curvas de polarização anódica e catódica através do potenciostato Autolab, Tipo III (Figura 23), por meio da técnica potenciostática. Os ensaios foram realizados em uma célula de vidro (Figura 24) com capacidade de 200 mL, contendo as soluções de ácido clorídrico com e sem adição de álcool propargílico (prop-2-in-1-ol) à temperatura de aproximadamente 25°C .



Figura 23 - Potenciostato e a célula eletroquímica

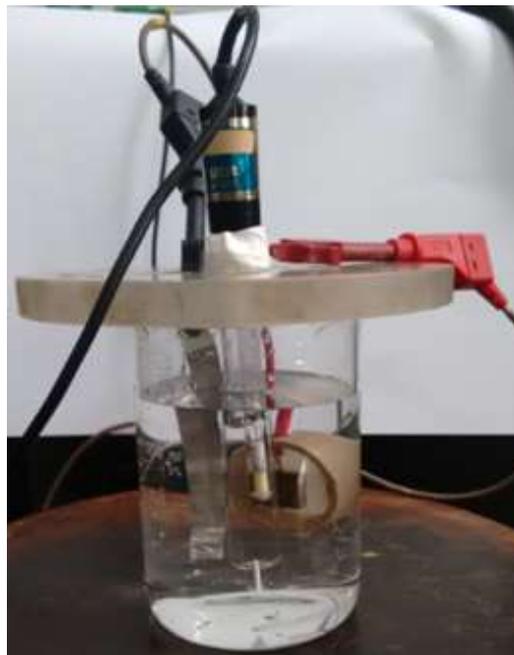


Figura 24 - Célula eletroquímica

Os eletrodos utilizados nestes ensaios foram confeccionados com corpos de prova de Ni-P, de tal forma, a fornecer uma área de $0,20 \text{ cm}^2$ e então embebidos em resina poliéster conforme mostra a Figura 25. A espessura do revestimento escolhida foi de $67,40 \mu\text{m}$ com um teor de fósforo de 10,39 %.



Figura 25 – Eletrodos de trabalho utilizados nos ensaios eletroquímicos.

Para elaboração das curvas de polarização anódica e catódica foi necessário a estabilização do potencial de corrosão (E_{corr}) do eletrodo de trabalho em cada ensaio, o tempo de cada ensaio foi fixado em 30 minutos com uma velocidade de 0,01 V/s.

A partir do E_{corr} foram levantadas as curvas de polarização potencioestática anódica e catódica. Para as curvas anódicas e catódicas uma variação de 250 mV a partir do E_{corr} , para valores mais positivos (anódicas) ou mais negativos (catódicas). Todas as medidas foram feitas sem agitação da solução ou do eletrodo. As curvas de polarização foram feitas com o intuito de verificar a eficiência inibidora da adição do inibidor de corrosão nas soluções de ácido clorídrico através da diminuição ou do aumento das medidas de densidades de corrente. As medidas foram repetidas pelo menos três vezes.

O processo de obtenção da densidade de corrente foi pelo método de extrapolação de Tafel, onde traça-se retas na curva anódica e catódica, e a intersecção entre elas, dá-se o potencial e a corrente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais com os corpos de prova de Ni-P.

4.1 ENSAIO GRAVIMÉTRICO – PERDA DE MASSA NO REVESTIMENTO DE NI-P

Os corpos de prova obtidos para os ensaios possuem a mesma composição de fósforo por terem sido revestidos no mesmo banho de níquel, porém as espessuras de revestimento de níquel são diferentes devido ao tempo que cada corpo-de-prova permaneceu neste banho.

Esta diferença permitirá identificar também a influência dessas variáveis na perda de massa do revestimento. Conforme apresentado pelo capítulo 2, as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dependem do teor de fósforo, ainda neste capítulo é indicado um revestimento com alto teor de fósforo nos equipamentos utilizados na indústria de óleo e gás devido sua maior resistência à corrosão, causado pelo contato com o ácido clorídrico presente nos processos de acidificação dos poços de petróleo. Além disso, também foi feita uma avaliação de perda de massa com solução ácida utilizando corpo de prova que sofreu processo de interdifusão, ou seja, um tratamento térmico onde foi fixada a temperatura de 610°C por 10 horas.

4.1.1 Perda de massa em ausência de inibidor de corrosão

Nos ensaios com ácido clorídrico e na ausência do inibidor de corrosão foi possível demonstrar a influência da temperatura, uma a 25°C e outra a 60°C e do tempo de imersão conforme apresentados nos gráficos das figuras 26 a 31. Os corpos de prova com as seguintes espessuras: 10,37 µm, 38,39 µm e 67,40 µm foram imersos em solução de ácido clorídrico com concentrações de 5% e 10% em volume.

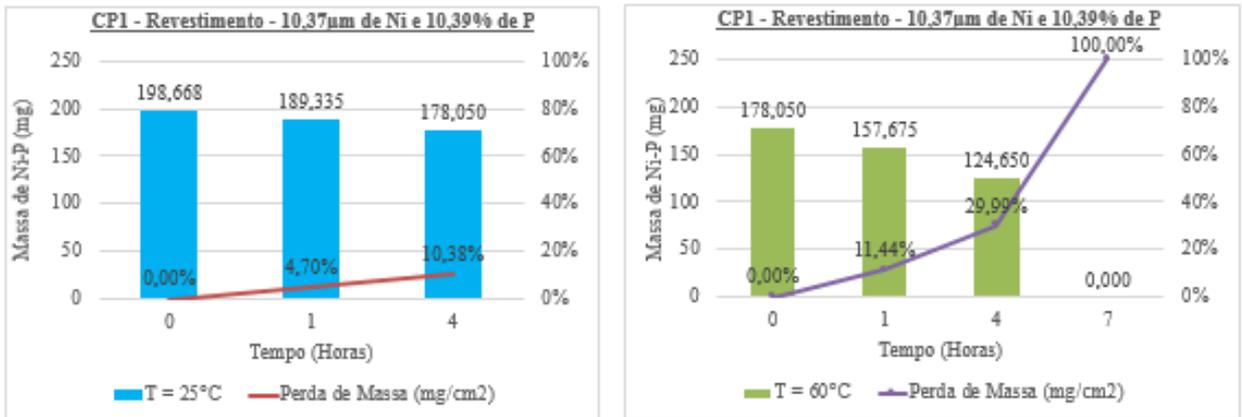


Figura 26 - Ensaio de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl sem inibidor.

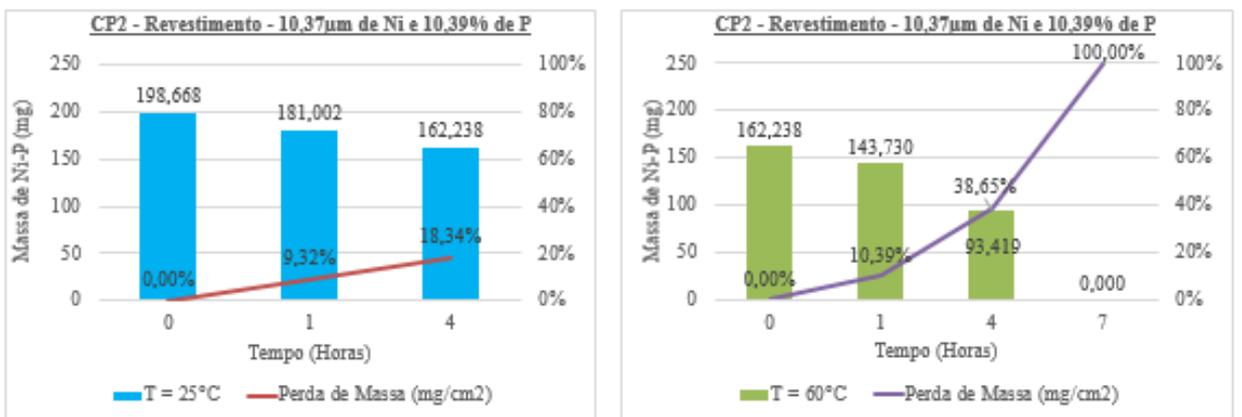


Figura 27 - Ensaio de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 5% de HCl sem inibidor.

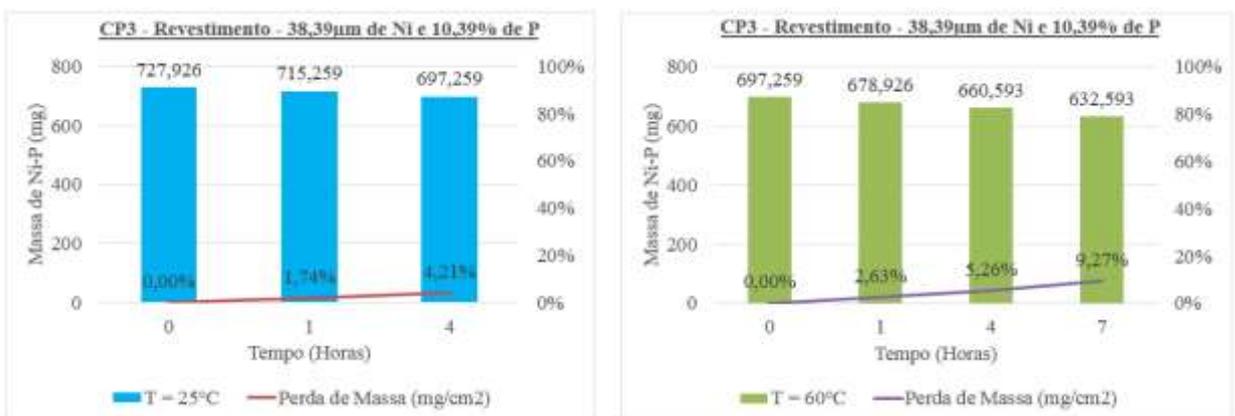


Figura 28 - Ensaio de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 5% de HCl sem inibidor.

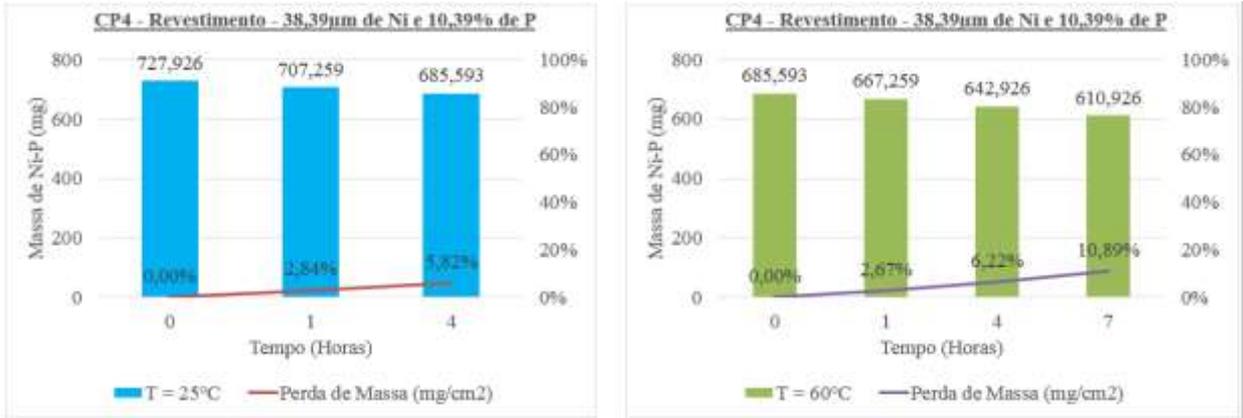


Figura 29 - Ensaio de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl sem inibidor

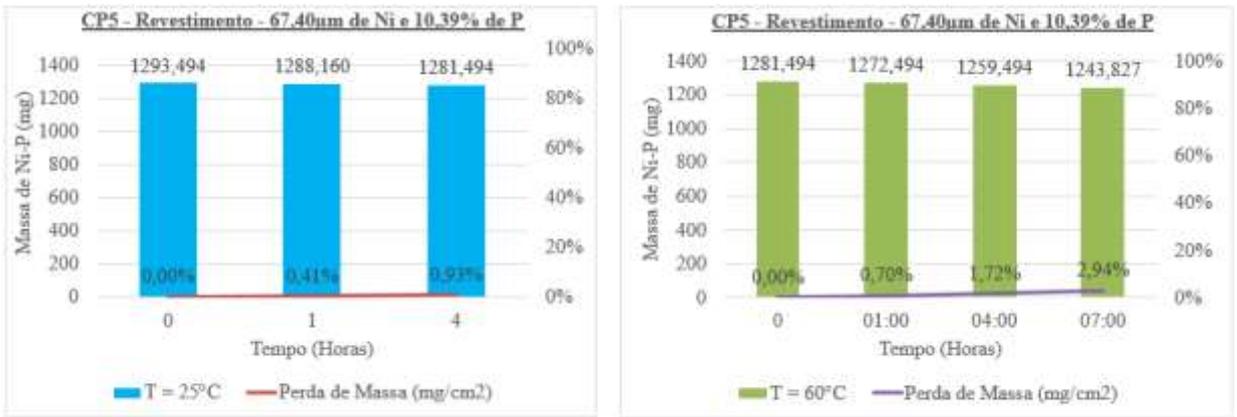


Figura 30 - Ensaio de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 5% de HCl sem inibidor.

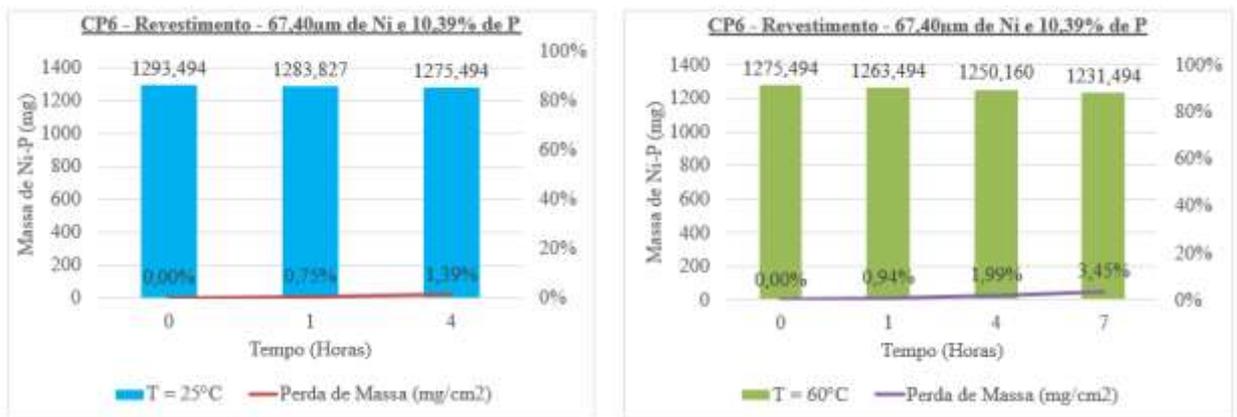


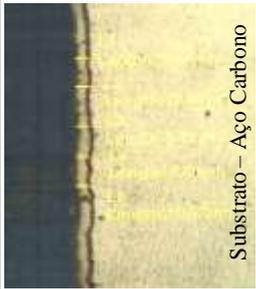
Figura 31 - Ensaio de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl sem inibidor.

Os ensaios gravimétricos do revestimento Ni-P mostraram que o aumento da concentração de ácido clorídrico, da temperatura e do tempo de imersão favorecem a perda de massa do revestimento. No caso espessuras da ordem de 10 μm, durante 7 horas de ensaio e

em temperaturas da ordem 60°C pode comprometer o desempenho com a perda total e exposição do substrato ao meio ácido. As espessuras da ordem de 67 µm apresentaram um bom desempenho mesmo em temperatura de 60°C e concentrações de HCl a 10 %.

O Quadro 1, a seguir, apresenta um aspecto visual de alguns dos corpos de prova submetidos ao ataque das soluções de ácido clorídrico

Tabela 4 - Aspecto visual dos corpos-de-prova após o ensaio de perda de massa

Condições de Teste	Metodologia aplicada ASTM B487 (Análise metalográfica)*	Aspecto visual após o ensaio		Resultado da análise visual
		CP1 - 10% de HCl	CP2 - 5% de HCl	
Temperatura: 60°C Tempo: 7 horas Teor de fósforo: 10,39% Espessura média do revestimento: 10,37µm	 Substrato – Aço Carbono			CP1 - É possível observar perda de material na região marcada (borda do CP) e também remoção total do revestimento, conforme o gráfico 2. CP2 - Foi observado pontos de pite na superfície do corpo de prova, o que indica redução da espessura do revestimento até atingir o substrato.
Temperatura: 60°C Tempo: 7 horas Teor de fósforo: 10,39% Espessura média do revestimento: 38,39µm	 Substrato – Aço Carbono L1 Length: 23,45µm L2 Length: 33,95µm L3 Length: 34,75µm L4 Length: 34,54µm L5 Length: 25,53µm			CP3 - Com uma maior espessura do revestimento de níquel, a redução do revestimento foi menor e o corpo de prova não apresentou perda de material. Houve leve escurecimento. CP4 - É possível perceber que o CP apresentou uma taxa de perda ainda menor quando em solução de 5% de ácido clorídrico
Temperatura: 60°C Tempo: 7 horas Teor de fósforo: 10,39% Espessura média do revestimento: 67,40µm	 Substrato – Aço Carbono L1 Length: 66,81µm L2 Length: 66,61µm L3 Length: 67,65µm L4 Length: 68,19µm L5 Length: 68,09µm			A espessura do revestimento permite que a perda de massa seja menor que observada nos casos anteriores, visualmente os corpos de prova não apresentam pontos de pite.

4.1.2 Avaliação metalográfica de corpos de prova imersos em solução ácida sem inibidor de corrosão

A seguir, são apresentadas nas figuras 32 a 35 pites, alvéolos e falhas na superfície dos corpos de prova de Ni-P após os ensaios em meio ácido sem inibidor de corrosão.

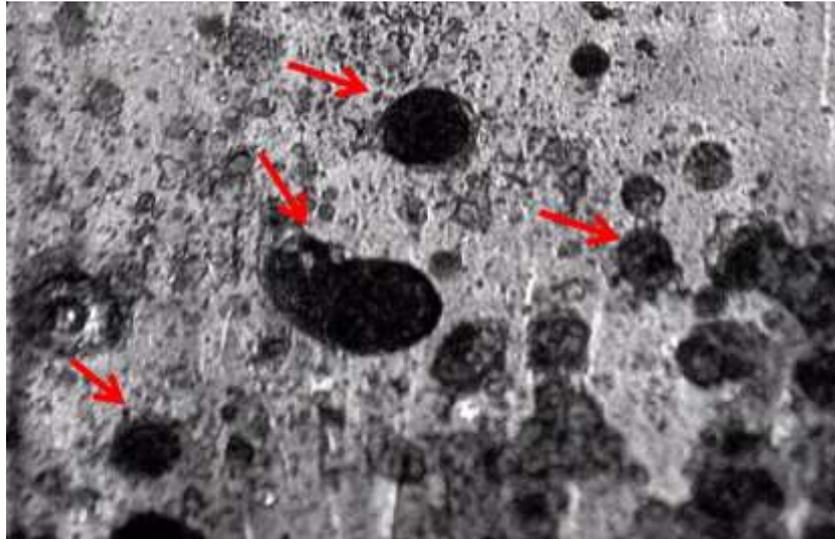


Figura 32 - Formação de pites na superfície do revestimento de Ni-P com espessura de 10,37 μ m.
Aumento de 400 x

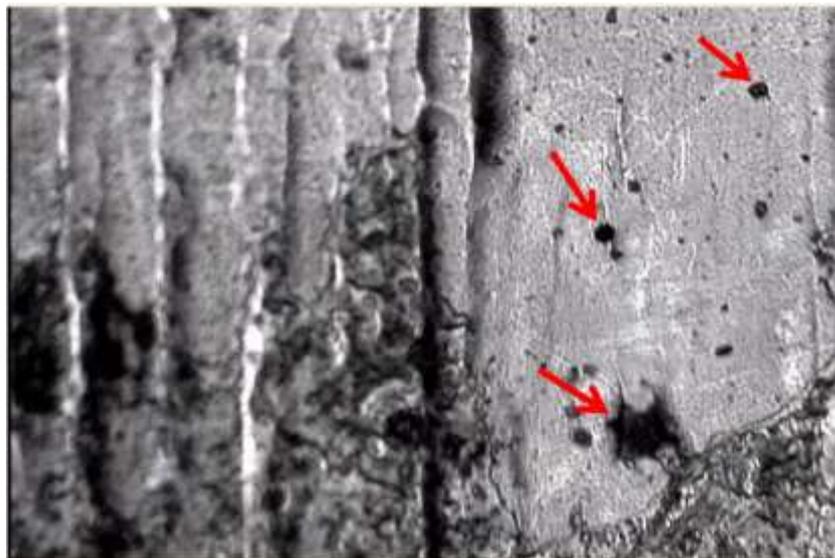


Figura 33 - Formação de pites e alvéolos na superfície do revestimento de Ni-P com espessura de 10,37 μ m. Aumento de 400 x

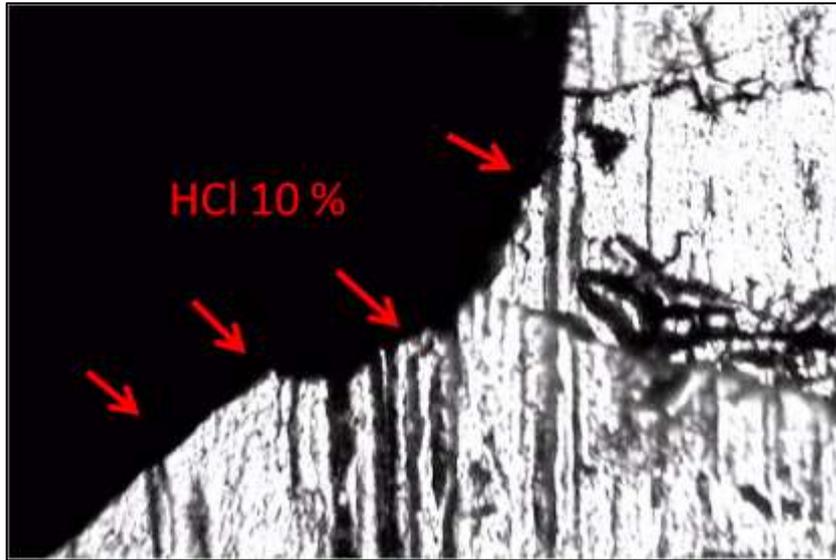


Figura 34 - Penetração do HCl 10% a 60°C formando cavidades e frestas na superfície do revestimento de Ni-P com espessura de 38,39 μ m. Aumento de 400 x

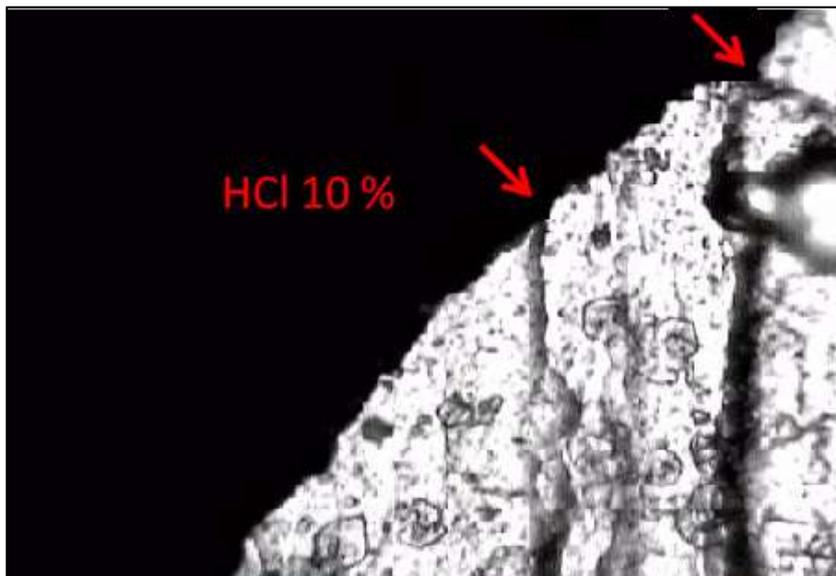


Figura 35 - Penetração do HCl 10% a 60°C formando cavidades e frestas na superfície do revestimento de Ni-P com espessura de 10,37 μ m. Aumento de 400 x

4.1.3 Perda de massa no corpo de prova de Ni-P com interdifusão

Neste ensaio optou-se por um revestimento de Ni-P com espessura de 85,37 μ m para o tratamento de interdifusão que compreende um tratamento térmico, em forno termocontrolado, expondo o corpo de prova a 610°C por 10 h, realizado na mesma empresa que preparou os demais corpos de prova. O revestimento de níquel-fósforo torna-se esverdeado (óxido de níquel) e há um aumento de dureza, maior resistência a corrosão e

aumento da aderência na camada de interdifusão formada entre o Ni-P do revestimento e o aço carbono (substrato).

A metalografia por microscopia ótica mostra, a seguir, na figura 36, referentes a dois corpos de prova submetidos ao tratamento térmico, onde a camada de difusão não pode ser inferior a 2 μm em cinco medidas feitas na área selecionada.

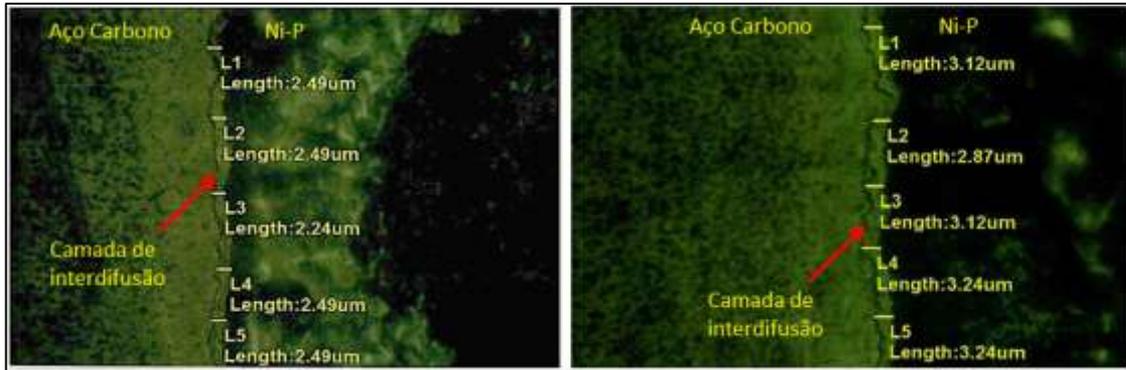


Figura 36 - Micrografia da camada de interdifusão após tratamento térmico sobre o revestimento de Ni-P com espessura de 85 μm . As espessuras da camada de difusão não podem ser inferiores a 2 μm .

Ataque metalográfico Nital 2% aumento de 1.791 x.

Os corpos de prova foram submetidos a temperatura de 25°C e 60°C em concentrações ácidas de 5 e 10 % de HCl, cujos gráficos são apresentados, a seguir, nas figuras 37 e 38.

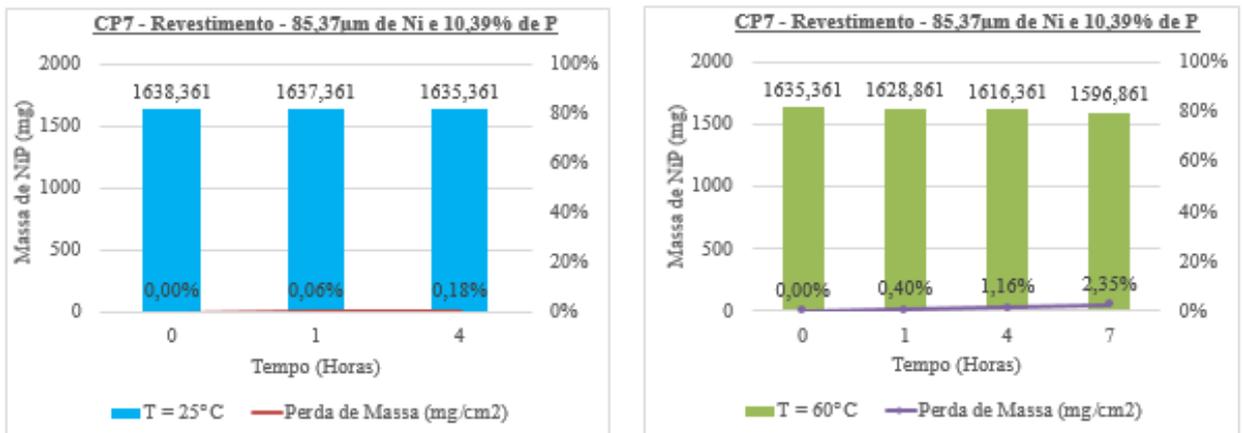


Figura 37 - Ensaios de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 5% de HCl sem inibidor.

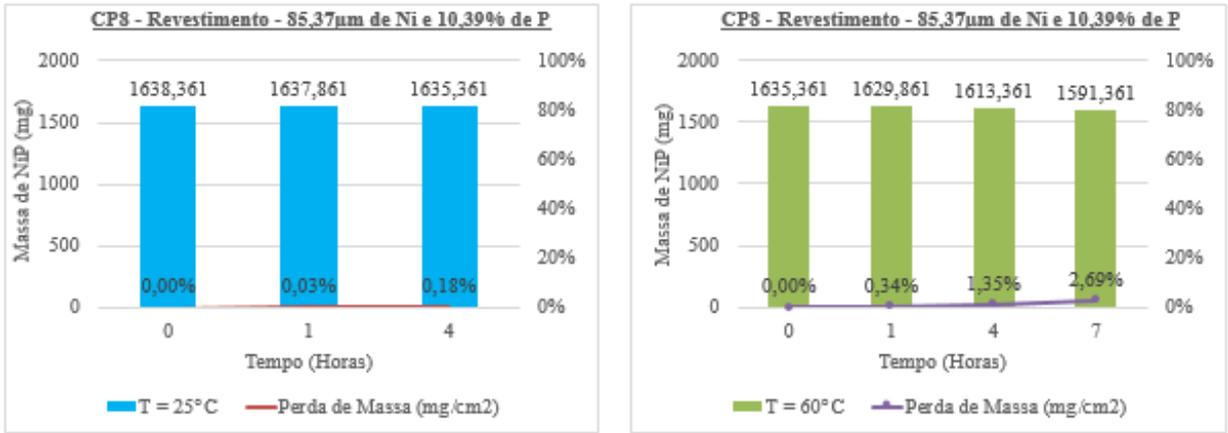


Figura 38 - Ensaio de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl sem inibidor.

Na tabela 5, apresentada a seguir, mostra o aspecto visual dos corpos de prova após o ensaio com soluções de ácido clorídrico.

Tabela 5 - Aspecto visual dos corpos-de-prova após o ensaio de perda de massa

Condições de Teste	Análise metalográfica	Aspecto visual após o ensaio		Resultado da análise visual
		CP7 - 10% de HCl	CP8 - 5% de HCl	
Temperatura: 60°C Tempo: 7 horas Teor de fósforo: 10,39% Espessura média do revestimento: 85,37µm	<p>Substrato - Aço Carbono</p> <p>L1 Length: 85,86µm L2 Length: 84,87µm L3 Length: 85,86µm L4 Length: 85,86µm L5 Length: 84,38µm</p>			Pode-se observar que não houve impacto no material mesmo após o final dos ensaios. Isso leva a concluir que a o tratamento térmico aumenta a resistência do revestimento de níquel.

Os revestimentos de Ni-P nas espessuras da ordem de 85 µm apresentaram um bom desempenho mesmo em temperatura de 60°C e concentrações de HCl a 10 %.

4.1.4 Ensaio de perda de massa com adição de inibidor de corrosão

A segunda parte dos ensaios de perda de massa foi realizado com adição do inibidor de corrosão e seu objetivo foi também identificar a influência do álcool propargílico (prop-2-in-1-ol) como inibidor. Conforme a primeira parte, os corpos de prova foram imersos em solução de ácido clorídrico com concentrações de 5% e 10% em volume e também teve dois níveis de temperatura 25°C e 60°C.

Com base nos ensaios eletroquímicos realizados e pela menor quantidade de corpos de prova existente optou-se por utilizar uma concentração intermediária de 1,25 mg/L de álcool propargílico - prop-2-in-1-ol - (entre 0,62 e 1,86 mg/L).

A seguir, são apresentados os gráficos (figuras de 39 a 43) com os resultados dos ensaios com o inibidor de corrosão.

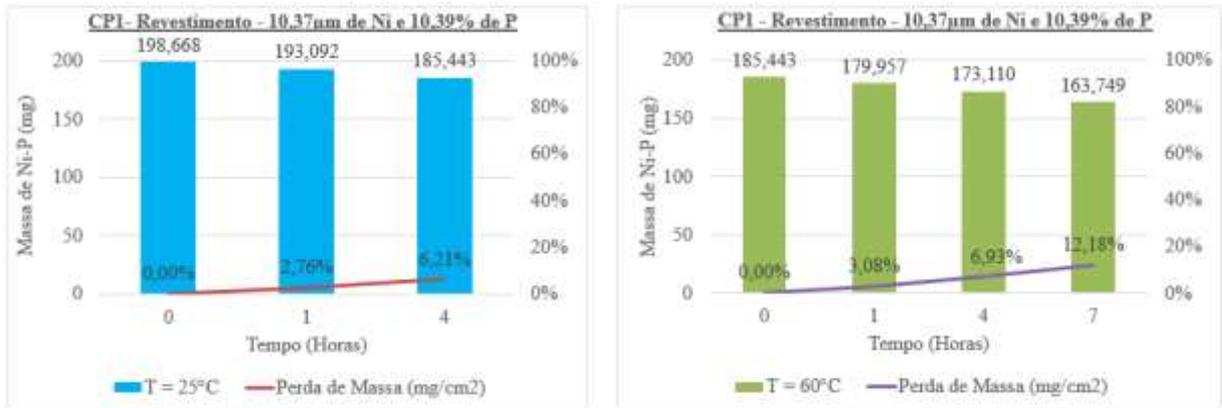


Figura 39 - Ensaio de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl com inibidor.

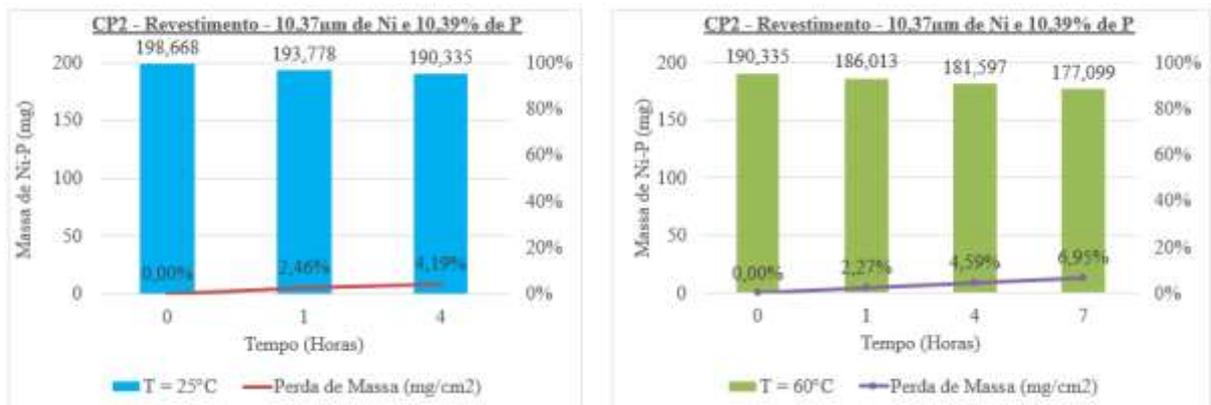


Figura 40 - Ensaio de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 5% de HCl com inibidor.

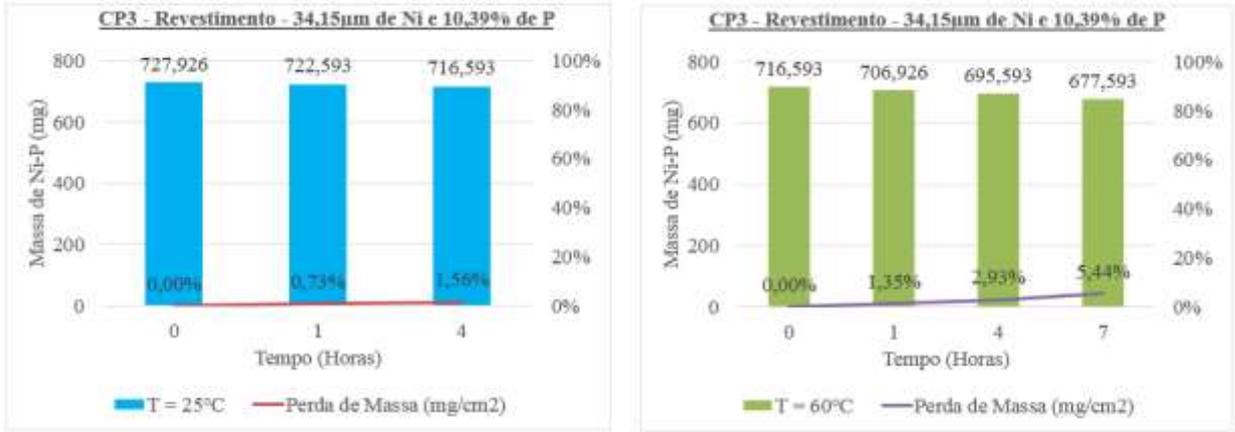


Figura 41 - Ensaio de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl com inibidor.

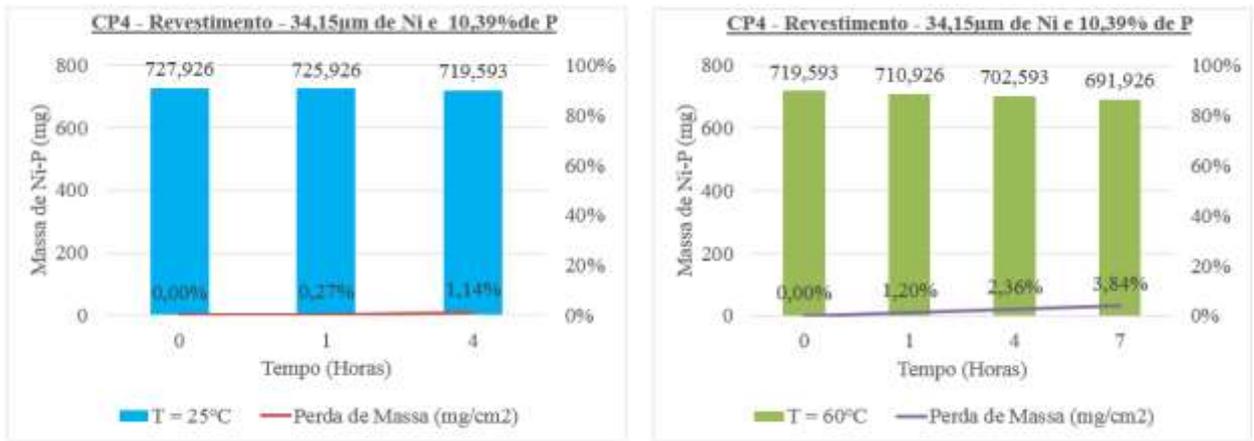


Figura 42 – Ensaio de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 5% de HCl com inibidor

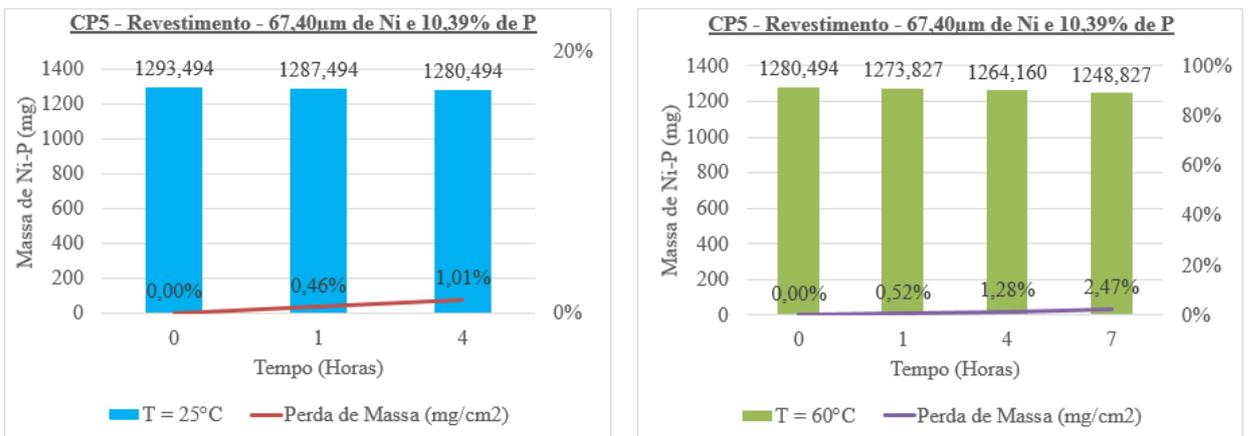


Figura 43 - Ensaio de perda de massa do revestimento de Ni-P em solução de 10% de HCl com inibidor.

Os resultados alcançados indicam que o álcool propargílico (prop-2-in-1-ol) é um bom inibidor de corrosão e associado ao revestimento de Ni-P, confere ao metal base uma proteção anticorrosiva maior.

4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS – CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Com os resultados obtidos através dos ensaios gravimétricos, decidiu-se realizar testes eletroquímicos nos corpos de prova que tiveram melhor desempenho, com espessura de revestimento de níquel 67,40 μ m. Com o objetivo de estudar o perfil de adsorção e verificar a atuação do inibidor utilizado neste trabalho em solução de HCl.

Pelos ensaios eletroquímicos, foi possível obter as curvas de polarização catódica e anódica do aço carbono revestido com Ni-P em solução de HCl 5% e 10% em volume, com a adição do inibidor álcool propargílico (prop-2-in-1-ol) em concentrações diferentes, a temperatura de 25°C, em um o tempo de 1800s de exposição ao meio corrosivo e sem agitação da solução.

Os parâmetros eletroquímicos são observados partido da extrapolação da reta de Tafel dos gráficos das curvas de polarização em direção ao eixo do potencial de corrosão, conforme apresentado nas figuras 44 e 45 e nas tabelas 6 e 7.

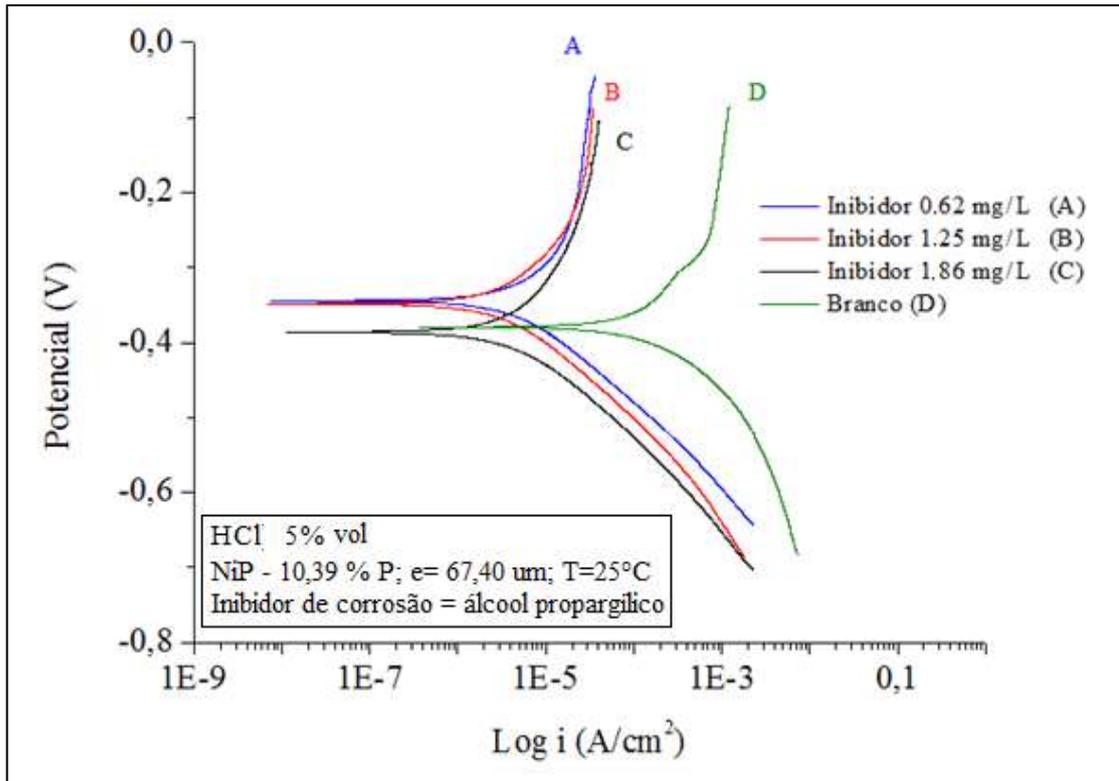


Figura 44 - Curva de polarização obtida para o corpo de prova em solução de HCl 5% , na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L

Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para o corpo de prova em solução de HCl 5%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L

C(mg/L)	$i_{\text{corr}}(\text{A})$	$i_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{corr,calc}}(\text{V})$	$R_p(\Omega)$	Efic. %
Branco	$3,40 \times 10^{-3}$	$5,21 \times 10^{-3}$	-0,379	166,94	-----
0,62	$1,02 \times 10^{-3}$	$1,84 \times 10^{-3}$	-0,344	801,26	79,25
1,25	$7,56 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-3}$	-0,348	1390,82	88,11
1,86	$1,72 \times 10^{-4}$	$2,64 \times 10^{-4}$	-0,342	8333,33	99,79

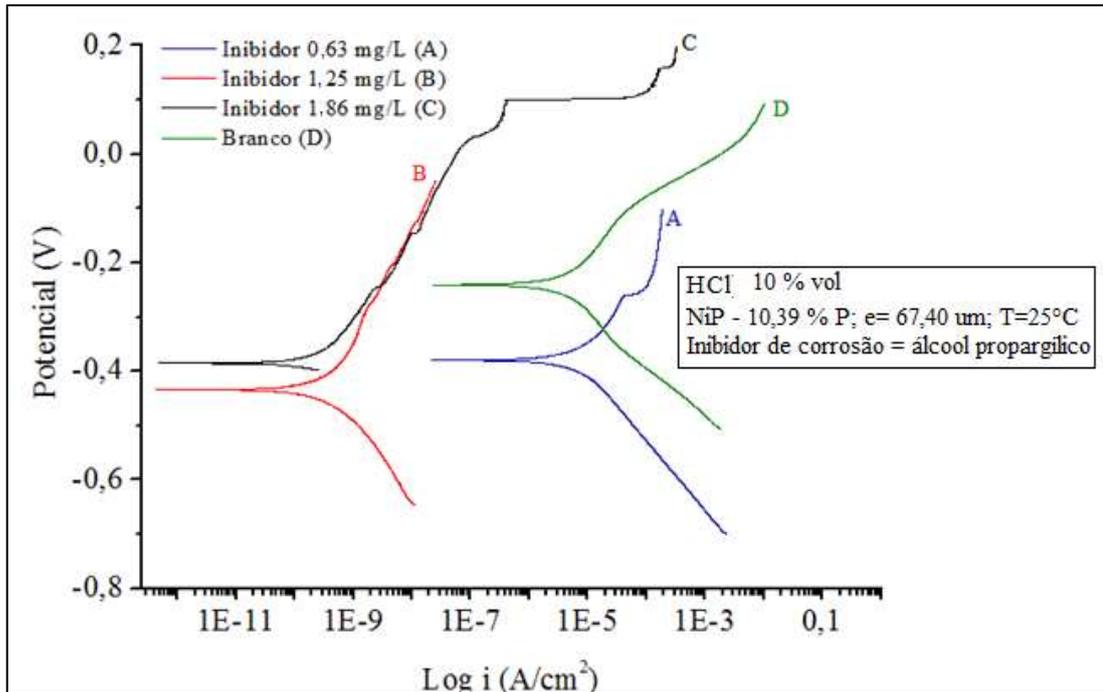


Figura 45 - Curva de polarização obtida para o corpo de prova em solução de HCl 10% , na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L

As figuras 44 e 45 mostram as curvas de polarização típicas para a ação do ácido clorídrico sobre uma superfície metálica (revestimento de Ni-P) na ausência e com adições de Álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol). Constata-se que as reações anódicas e catódicas do revestimento de Ni-P são inibidas à medida que se aumenta a adição do álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol) nas soluções ácidas. Este resultado indica que a adição de inibidor reduz a dissolução do níquel (Ni) e também retarda a redução de íons de hidrogênio (H^+). Vê-se que a adição e o aumento da concentração do álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol) ao meio ácido provoca o deslocamento paralelo das curvas com a redução drástica da densidade de corrente [$\log i (A/cm^2)$] que pode ser atribuída à cobertura de monocamadas do álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol) nas áreas catódicas.

Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para o corpo de prova em solução de HCl 10%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L

C(mg/L)	$i_{corr}(A)$	$i_{corr}(A/cm^2)$	$E_{corr,calc}(V)$	$R_p(\Omega)$	Efic. %
Branco	$4,13 \times 10^{-2}$	$8,41 \times 10^{-2}$	-0,240	149,70	-----
0,62	$2,26 \times 10^{-3}$	$4,61 \times 10^{-3}$	-0,379	540,64	72,30
1.25	$1,63 \times 10^{-3}$	$3,32 \times 10^{-3}$	-0,434	1212,12	87,64
1.86	$1,48 \times 10^{-4}$	$3,01 \times 10^{-4}$	-0,384	10764,2	98,60

As tabelas 6 e 7 apresentam os parâmetros eletroquímicos calculados a partir da extrapolação da reta de Tafel nas curvas apresentadas nas figuras 45 e 46. De acordo com essas tabelas é possível identificar a diminuição do I_{corr} conforme o aumento da concentração do inibidor, sendo assim, o aumento da concentração indica um aumento da camada protetora do inibidor sobre o revestimento.

Para que um inibidor seja considerado eficiente é necessário que a corrente elétrica que percorre um determinado sistema deva ser significativamente reduzida. As moléculas da substância inibidora quando dispersas no meio corrosivo alteram o valor da corrente de corrosão, que pode ser alterada pelo registro de I_{corr} na ausência e na presença do inibidor (ELACHOURI al., 1996). Isto ocorre porque as moléculas do inibidor formam uma barreira de resistência à passagem de corrente, impedindo que ocorra a corrosão na superfície metálica.

Os resultados apresentados nas tabelas também mostram um aumento da resistência de polarização (R_p) com o aumento da concentração do inibidor, conseqüentemente, há um aumento da eficiência de inibição da corrosão, demonstrando assim que um maior número de moléculas no sistema, maior a probabilidade de se ter o metal protegido contra corrosão.

4.2.1 Avaliações metalográficas dos corpos de prova submetidos aos ensaios de polarização em meio ácido

As metalografias obtidas por microscopia ótica apresentado na figura 46 mostram pites e falhas na superfície dos corpos de prova após ensaios de polarização em meio ácido, sem inibidor de corrosão.

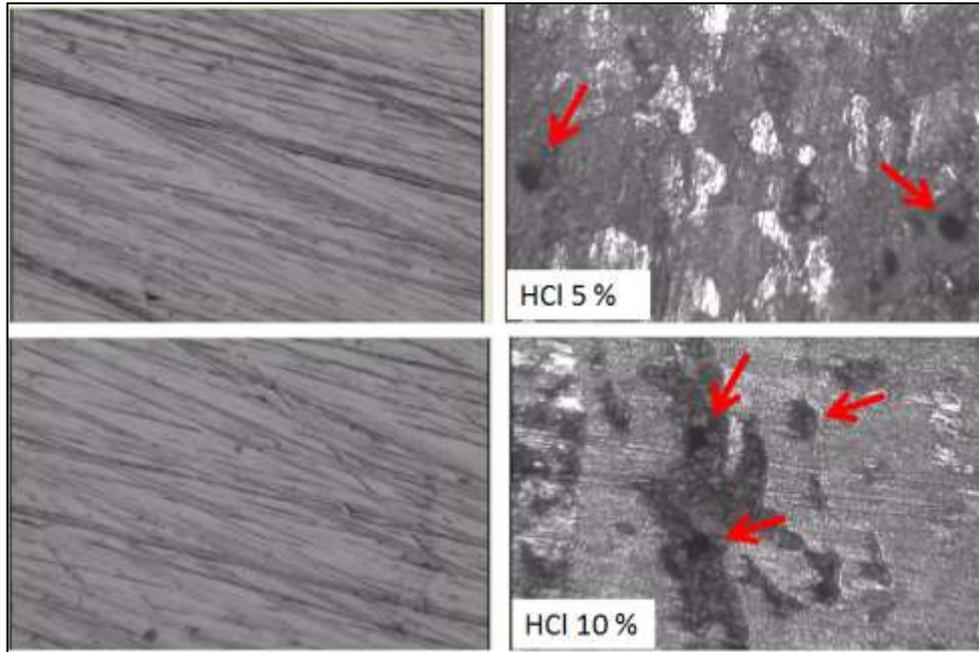


Figura 46 - Aspecto da superfície dos corpos de prova antes e após ensaio eletroquímico de polarização em solução ácida sem inibidor de corrosão. Aumento de 400x

A microscopia apresentada na figura 47 mostra que a adição do inibidor de corrosão a base de álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol) inibiu a formação de pites na superfície do revestimento Ni-P.

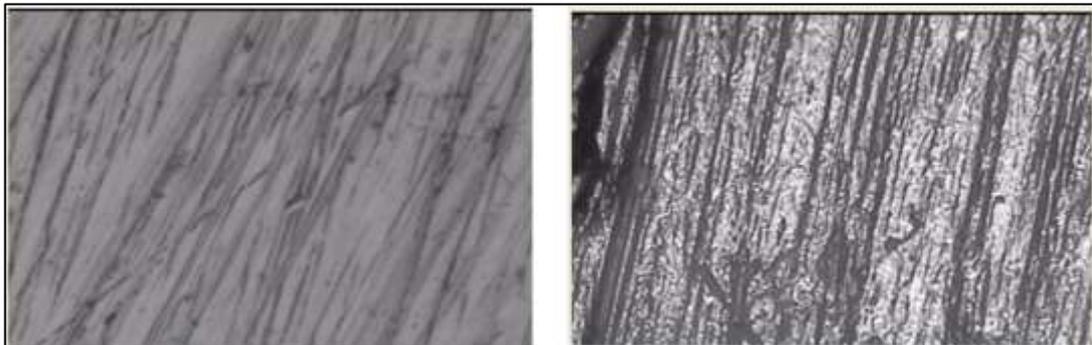


Figura 47 - Aspecto da superfície dos corpos de prova antes do ensaio eletroquímico de polarização e após o mesmo ensaio em solução ácida com inibidor de corrosão. Aumento de 400x

4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Com o objetivo de avaliar o processo de adsorção entre o álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol) e o revestimento de Ni-P em solução de HCl 5% e 10%, foram aplicados três modelos de isotermas de adsorção, que são a de Langmuir, de Freundlich e de Temkin. Por meio das equações de cada isoterma, com os dados apresentados nas tabelas e pelas curvas de

polarização, foi possível calcular qual o grau de cobertura ou recobrimento (Θ) da superfície do revestimento.

4.3.1 Isoterma de Langmuir

Apesar de ser considerada a isoterma mais simples, a isoterma de Langmuir consegue expressar bem os parâmetros físico-químicos de adsorção para as moléculas, considerando a interação entre as moléculas do inibidor e a superfície metálica, pois, a ação inibidora é definida como resultante do processo de adsorção (Θ), que está diretamente relacionado com a eficiência da adição do inibidor de corrosão (álcool propargílico), podendo, então ser expressa pela equação: $\Theta = E_f(\%)/100$ (EHTESHAMZADE et al., 2006; ABBOUD et al. 2007).

Com os dados de concentração e recobrimento relativo apresentados nas tabelas 8 e 9, foi possível construir os diagramas da isoterma de Langmuir linearizada apresentado na figura 48 e 49.

A isoterma de Langmuir é representada pela equação 13:

$$KC = \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad (13)$$

Onde:

K = constante de equilíbrio de adsorção;

Θ = grau de cobertura da superfície;

C = concentração do inibidor.

De forma a gerar o gráfico para a isoterma de Langmuir, deve-se linearizar a equação 13, dada pela equação 14:

$$\log C = \log \left[\frac{\theta}{(1-\theta)} \right] - \log K \quad (14)$$

Tabela 8 - Dados usados na construção das isotermas em solução de HCl 5%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L

Isoterma de Langmuir	
C (mol/L)	C / Θ
$1,10 \times 10^{-5}$	$1,3822 \times 10^{-5}$
$2,2084 \times 10^{-5}$	$2,5065 \times 10^{-5}$
$3,2862 \times 10^{-5}$	$3,2931 \times 10^{-5}$

Tabela 9 - Dados usados na construção das isotermas em solução de HCl 10%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L

Isoterma de Langmuir	
C (mol/L)	C / Θ
$1,0954 \times 10^{-5}$	$1,5151 \times 10^{-5}$
$2,2085 \times 10^{-5}$	$2,5199 \times 10^{-5}$
$3,2862 \times 10^{-5}$	$3,3329 \times 10^{-5}$

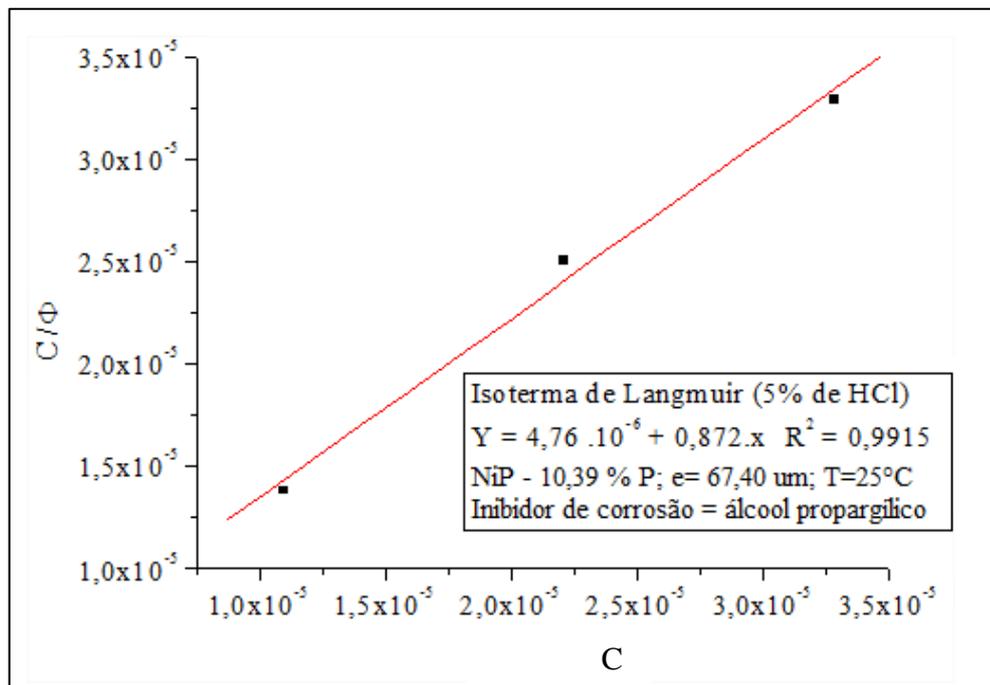


Figura 48 - Isoterma de adsorção de Langmuir para o álcool propargílico em solução de HCl 5%

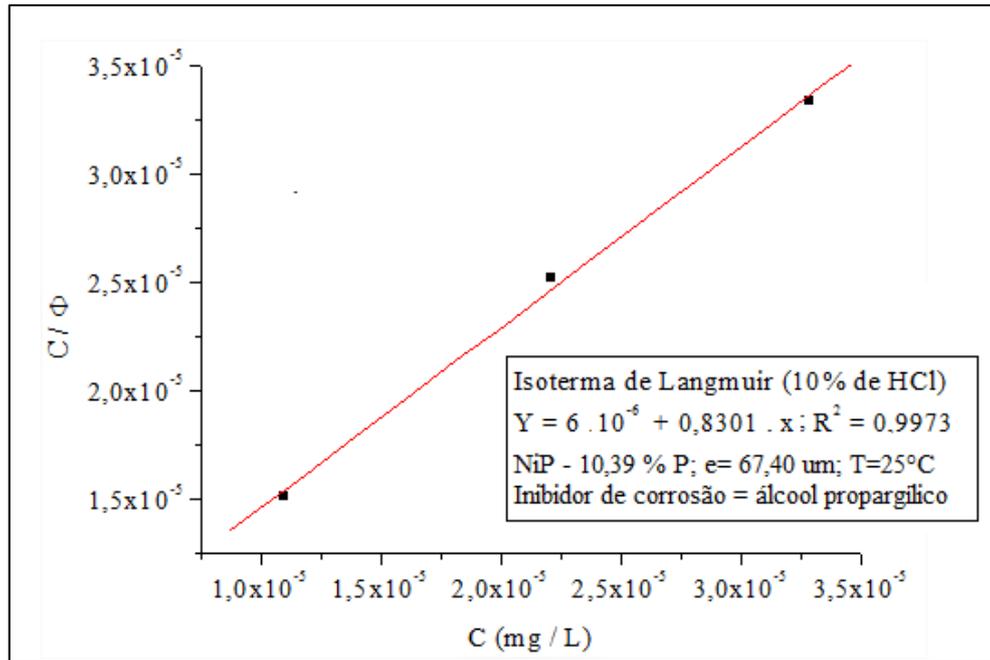


Figura 49 - Isotherma de adsorção de Langmuir para o álcool propargílico em solução de HCl 10%

Com o ajuste da isoterma de Langmuir obteve-se a constante de equilíbrio de adsorção (K) e o R^2 (coeficiente de correlação da reta) para ambas as concentrações:

- a) 5% de HCl
 - K = 1,145
 - $R^2 = 0,9915$

- b) 10% de HCl
 - K = 1,204
 - $R^2 = 0,9973$

4.3.2 Isotherma de Freundlich

Com o objetivo de ajustar os dados experimentais, nessa isoterma o mecanismo de adsorção é de caráter exponencial e a partir das equações das isotermas torna-se possível obter o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K). De acordo com essa isoterma o mecanismo de adsorção é de caráter exponencial e é representada pela seguinte equação (OKAFOR, 2010)

$$KC^{\frac{1}{n}} = \theta \quad (15)$$

Onde:

K = constante de equilíbrio de adsorção;

Θ = grau de cobertura da superfície;

C = concentração do inibidor.

De forma a gerar o gráfico para a isoterma de Freundlich, deve-se linearizar a equação 15, conforme a equação 16 e utilizar os dados nas tabelas 10 e 11, respectivamente para solução de HCl a 5 e 10 %

$$\log \theta = \log K + \log \left[\frac{1}{n} \right] \log C \quad (16)$$

Tabela 10 - Dados usados na construção das isotermas em solução de HCl 5%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L

Isoterma de Freundlich	
Log C	Log C / Θ
-4,9604	$1,3822 \times 10^{-5}$
-4,6559	$2,5065 \times 10^{-5}$
-4,4833	$3,2931 \times 10^{-5}$

Tabela 11 - Dados usados na construção das isotermas em solução de HCl 10%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L

Isoterma de Freundlich	
Log C	Log C / Θ
-4,9604	$1,5151 \times 10^{-5}$
-4,6559	$2,5199 \times 10^{-5}$
-4,4833	$3,3329 \times 10^{-5}$

Um gráfico de $\log C$ versus $\log (C/\Theta)$, permite determinar a constante K através do coeficiente angular, conforme apresentado nas figuras 50 e 51.

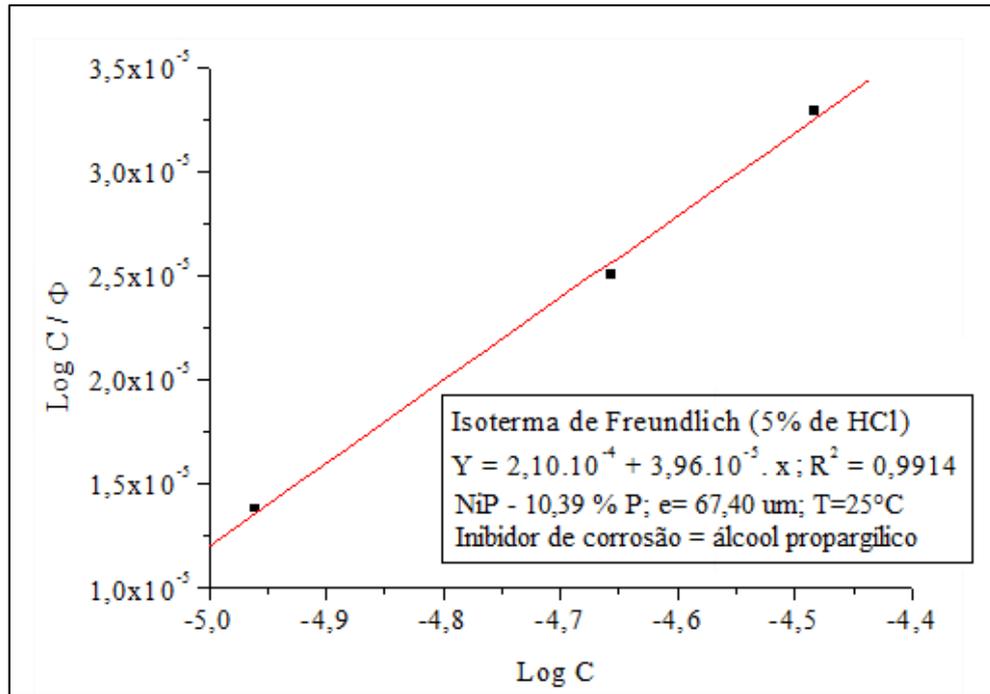


Figura 50 - Isoterma de Freundlich para o álcool propargílico em solução de HCl 5%

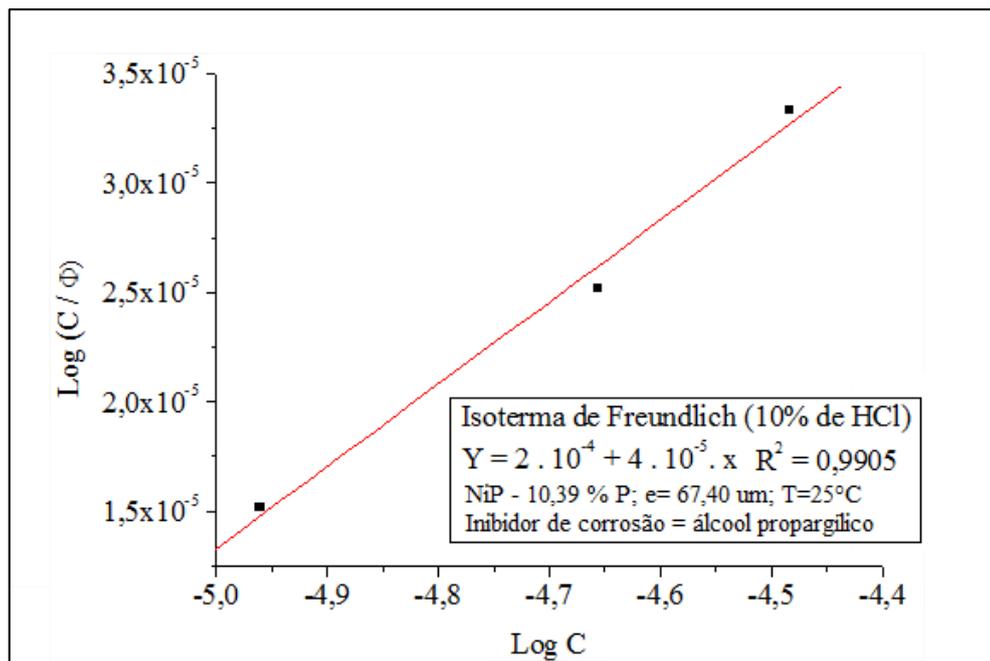


Figura 51 - Isoterma de Freundlich para o álcool propargílico em solução de HCl 10%

Com o ajuste da isoterma de Freundlich obteve-se a constante de equilíbrio de adsorção e o R^2 para ambas as concentrações:

- a) 5% de HCl
- $K = 0,025$
 - $R^2 = 0,9914$

- b) 10% de HCl
- $\ln K = 0,025$
 - $R^2 = 0,9925$

4.3.3 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin considera que os efeitos do calor de adsorção diminuem linearmente com a cobertura das interações entre o adsorvato e adsorvente e é caracterizada por uma diminuição uniforme das energias de ligação (AOKI et al., 2002; FOO & HAMEED, 2010; YURT, 2004).

A isoterma de Temkin é representada pela equação (16):

$$\log \left[\frac{\theta}{C} \right] = \log K + g\theta \quad (16)$$

Onde:

Θ = grau de cobertura da superfície;

K = constante de equilíbrio de adsorção;

C = concentração do inibidor.

g = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas

Os dados referentes ao recobrimento relativo e concentração usados na elaboração da isoterma de Temkin estão apresentados nas tabelas 12 e 13, a seguir:

Tabela 12 - Dados usados na construção das isotermas em solução de HCl 5%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L

Isoterma de Temkin	
Θ	$\text{Log } \Theta / C$
0,7925	4,8594
0,8811	4,6009
0,9979	4,4824

Tabela 13 - Dados usados na construção das isotermas em solução de HCl 10%, na ausência (branco) e na presença de álcool propargílico 0,62 mg/L, 1,25 mg/L e 1,86 mg/L

Isoterma de Temkin	
Θ	$\text{Log } \Theta / C$
0,7230	4,8196
0,8764	4,5986
0,9860	4,4772

O gráfico da relação do recobrimento Θ versus $\text{log } (\Theta/C)$, permite determinar a constante K através do coeficiente angular, conforme apresentado nas figuras 52 e 53.

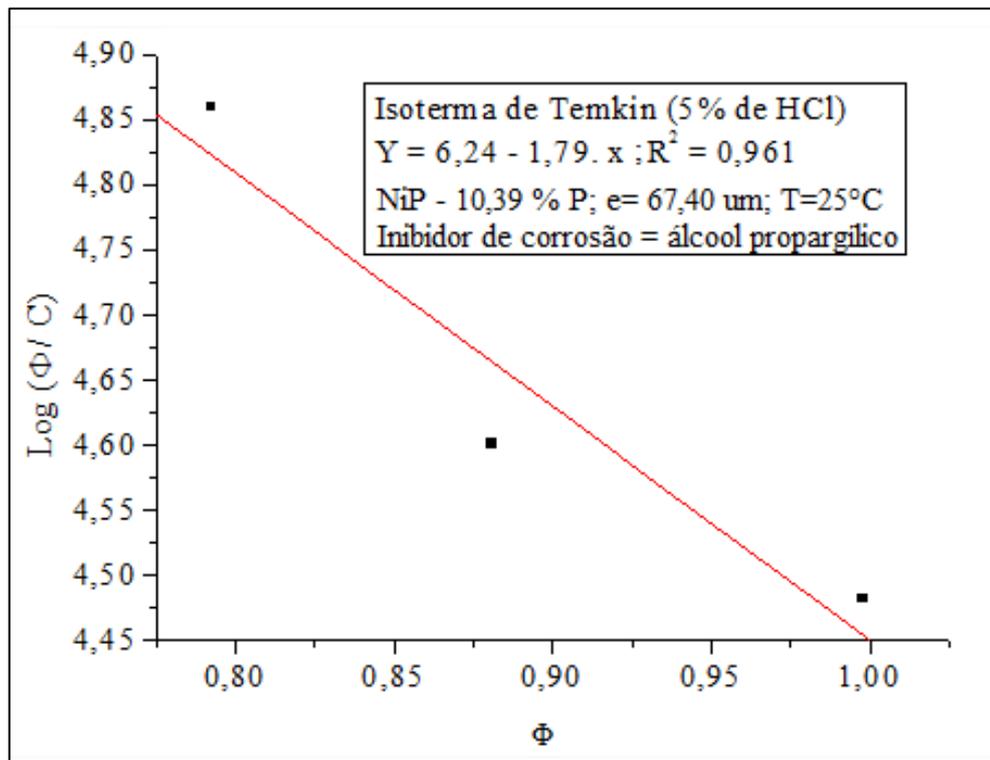


Figura 52 - Isoterma de Temkin para o álcool propargílico em solução de HCl 5%

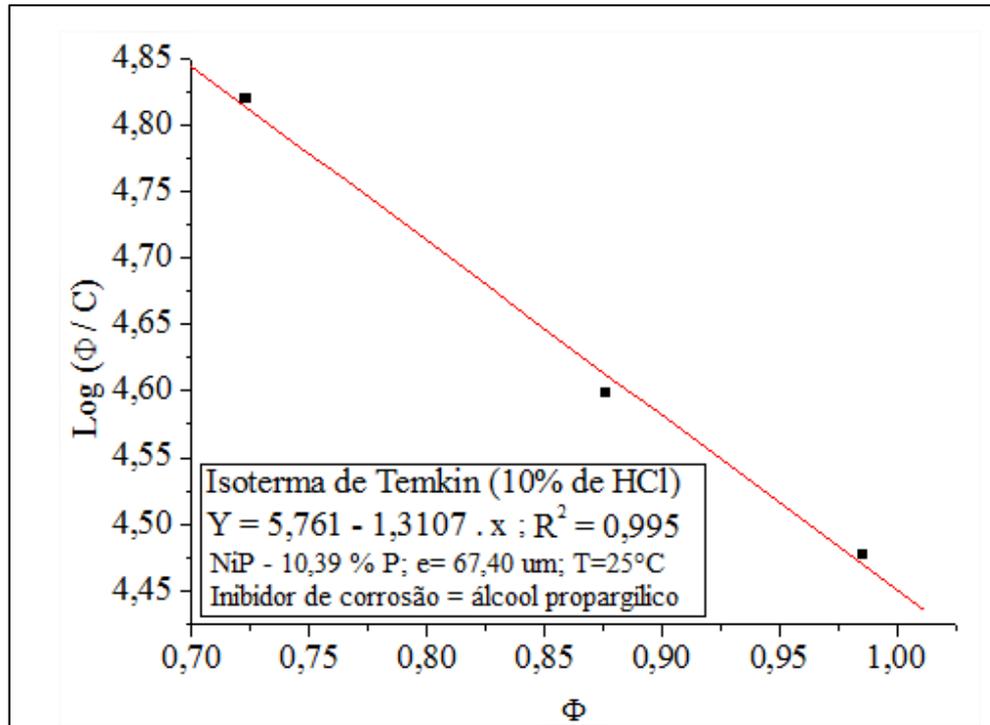


Figura 53 - Isoterma de Temkin para o álcool propargílico em solução de HCl 10%

Com o ajuste da isoterma de Temkin obteve-se a constante de equilíbrio de adsorção e o R^2 para ambas as concentrações:

- a) 5% de HCl
- $K = 0,016$
 - $R^2 = 0,9181$
- b) 10% de HCl
- $K = 0,048$
 - $R^2 = 0,9950$

Neste estudo, os resultados dos modelos de Langmuir ($R^2 = 0,9915$) e Freundlich ($R^2 = 0,9914$) apresentaram valores muito próximos, quando avaliado sob solução de HCl com 5%, o que indica que estes são os que melhor se adequam ao processo de adsorção entre o inibidor e o revestimento de Ni-P, quando comparados ao modelo de Temkin. Em relação a solução com 10% de HCl, o modelo de Langmuir com $R^2 = 0,9973$ apresentou melhor desempenho em comparação com Freundlich e Temkin.

4.4 ENERGIA LIVRE PADRÃO DE ADSORÇÃO DE GIBBS ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$)

A seguir, com base no cálculo das constantes de adsorção (K) para cada isoterma analisada anteriormente é possível determinar a energia livre padrão de adsorção de Gibbs ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) com base na seguinte equação 17:

$$K_{\text{ads}} = 1/55,5 e^{(-\Delta G^\circ_{\text{ads}}/RT)} \text{ ou } \Delta G^\circ_{\text{ads}} = -R.T.\ln(55,5.K_{\text{ads}}) \quad (17)$$

Onde:

K_{ads} = constante de adsorção

$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ = energia livre padrão de adsorção de Gibbs (KJ/mol)

R = constante dos gases (8,3145 J/K.mol);

T = temperatura absoluta (K);

O valor de 55,5 refere-se à concentração da água em mol/L.

A tabela 14, a seguir, é apresentada a energia livre padrão de adsorção ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) que foi construída a partir das constantes de equilíbrio de adsorção (K_{ads}) obtidas através das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin em soluções de ácido clorídrico a 5% e 10 % em volume e adição de álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol).

Tabela 14 - Cálculo da Energia livre padrão de adsorção $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (KJ/mol) em soluções de ácido clorídrico aditivadas com álcool propargílico, a partir das constantes de adsorção das isotermas analisadas

Energia livre padrão de adsorção $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (KJ/mol)		
Isoterma	Solução - 5% de HCl	Solução - 10% de HCl
Langmuir	-10,28	-10,41
Freundlich	-6,51	-6,52
Temkin	-0,28	-2,47

Em todos os casos do estudo, o processo de adsorção pode ser considerado espontâneo, uma vez que em temperatura e pressão constante, o valor de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ obtido foi

negativo ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} < 0$). Após calcular valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (em módulo), o tipo de adsorção pode ser classificado como físico ou químico.

A isoterma de Langmuir que apresentou melhor adequação entre o inibidor e o revestimento teve como $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ valores menores que 25,2 KJ/mol (módulo). Assim considera-se a adsorção do tipo física entre o adsorvato e o adsorvente, ou seja, insuficientes para romper as ligações químicas (ATKINS, 2008).

Quando comparados os resultados dos testes eletroquímicos com os resultados dos testes de perda de massa, ocorre uma linearidade, demonstrando que o revestimento de Ni-P juntamente com o inibidor de corrosão, atuam como uma boa proteção contra a corrosão.

4.5 PROPOSTA DE MECANISMO DE REAÇÃO DO REVESTIMENTO NI-P COM ACIDO CLORÍDRICO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE INIBIDOR DE CORROSÃO

Conforme proposto no esquema (figuras 54 e 55) a seguir, mecanismo da ação do meio ácido, o inibidor de corrosão em contato com o revestimento de níquel pode ser avaliado pode apresentar a seguinte característica.

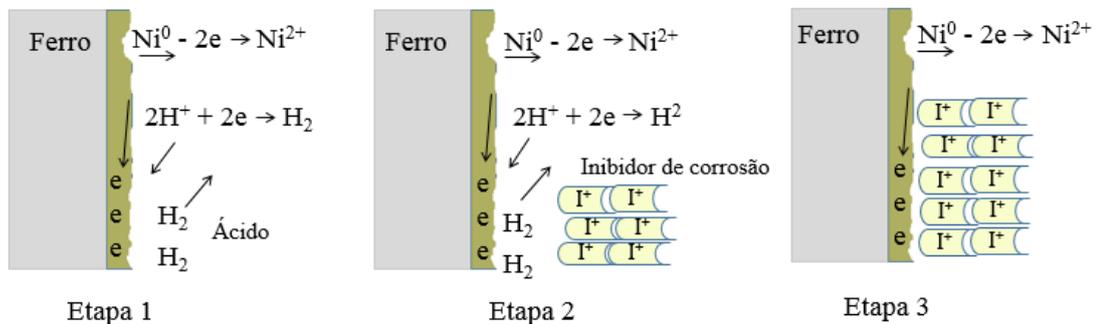
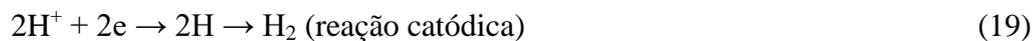


Figura 54 - Mecanismo proposto do processo de inibição da corrosão no aço carbono.

Na etapa 1 o ácido em contato com revestimento de níquel (Ni-P) formam os íons Ni^{2+} que migram para a solução e simultaneamente os íons H^+ migram para a superfície do revestimento formando o hidrogênio atômico (H) e em seguida o hidrogênio molecular (H_2) que se desprende, de acordo com as reações apresentadas a seguir:



A partir do momento em que o inibidor é adicionado (etapa 2), inicia-se o processo de protonação que consiste na reação total ou parcial dos íons H^+ com as moléculas do inibidor, ocorrendo uma adsorção estável sobre a superfície do revestimento de níquel, o que forma uma barreira, representada pela etapa 3 que evita ou retarda a aproximação dos íons H^+ de forma a captar elétrons. Este processo é responsável impede que reações anódicas ocorram.

A existência de poros passantes ou mesmo a perda de massa em algumas áreas do revestimento, pode fazer com que o material ácido entre em contato com o substrato metálico, causando danos e aceleração do processo corrosivo, conforme pode ser observado no mecanismo a seguir.

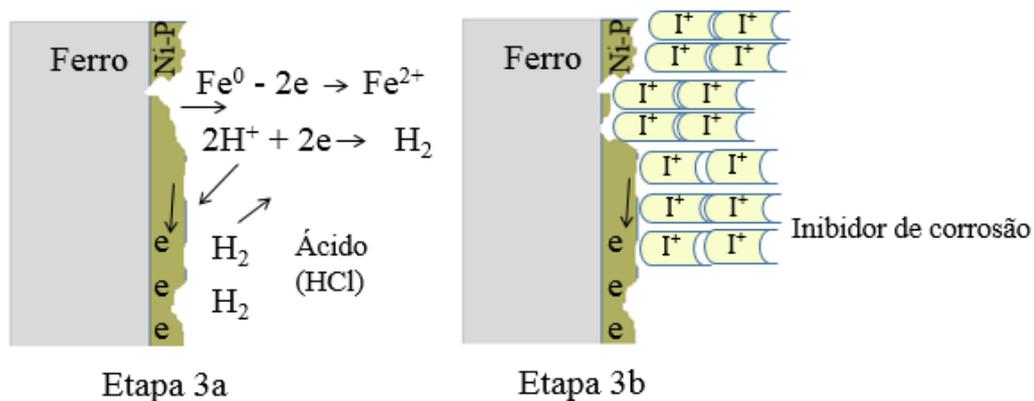


Figura 55 - Mecanismo proposto do processo de inibição da corrosão no aço carbono em casos de falha no revestimento

Neste caso, a etapa 3a mostra o aço carbono (Fe) atacado pelo ácido através da falha no revestimento, formando os íons Fe^{2+} que migram para a solução enquanto os íons H^+ seguem o mesmo caminho apresentado anteriormente na reação catódica.



Neste caso o mesmo inibidor presente na solução formará uma barreira que evitará as reações anódicas (etapa 3b), o que impedirá que os íons H^+ captem elétrons. Sendo assim, novamente o inibidor migra para as áreas catódicas adsorvendo e formando uma barreira que impede ou retarda as reações do ácido.

5 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Com base nas referências bibliográficas e nos resultados dos ensaios de perda de massa e eletroquímicos com o objetivo de avaliar o comportamento do revestimento de Ni-P e a eficiência do álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol) como inibidor de corrosão em meio ácido, conclui-se que:

- Com base no revestimento de Ni-P contendo 10,39 % de fósforo constatou-se que a perda de massa da espessura de Ni-P está associada, diretamente, com o aumento da temperatura, da concentração do ácido clorídrico e do tempo de imersão;
- A análise microscópica mostrou que a perda de massa da camada de Ni-P expõe o aço-carbono ao meio ácido favorecendo a corrosão galvânica formada pelo par revestimento Ni-P (catodo) e o aço-carbono (anodo);
- A análise microscópica também mostrou que os pites formados durante o ataque ácido são perigosos considerando a espessura do revestimento, ou seja, quanto menor espessura maior a possibilidade dessas falhas;
- A adição de álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol) as soluções de ácido clorídrico, nos ensaios gravimétricos, mostraram a redução da taxa de corrosão de acordo com o aumento da concentração do inibidor de corrosão;
- A camada de interdifusão obtida através do tratamento térmico a 610°C por 10 horas mostrou um bom desempenho no meio ácido com e sem inibidor.
- Nos casos onde o revestimento pode conter falhas com exposição do substrato (aço-carbono) ou a redução da espessura do revestimento, o inibidor de corrosão (álcool propargílico - Prop-2-in-1-ol) cria uma barreira com a função de proteger o local afetado impedindo que a solução ácida acelere o processo de corrosão ocasionado pela reação anódica;
- Os resultados obtidos demonstram que a técnica de polarização linear por extrapolação da curva de Tafel, pode avaliar de forma rápida e eficaz, a eficiência da ação inibidora do álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol), através da corrente de corrosão (I_{corr});
- As curvas obtidas na polarização dos corpos-de-prova do revestimento de Ni-P mostraram um deslocamento das curvas da direita para a esquerda, no eixo da

intensidade de corrente aplicada ($\log i$), à medida que há uma maior adição do inibidor de corrosão. Admite-se, então, que o aumento da concentração do inibidor cria uma barreira de resistência a passagem da corrente reduzindo, assim, a corrosão na superfície do Ni-P;

- Ainda, com referência aos ensaios eletroquímicos pode-se afirmar que a adição do álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol) as soluções ácidas mostram que a resistência à polarização (R_p) aumenta e a corrente do sistema (i_{corr}) diminui com o aumento da concentração do inibidor, significando a formação de uma barreira química e retardando o processo corrosivo;
- O modelo de adsorção de Langmuir e Freundlich são o mais adequado para o álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol) em solução de HCl 5% em comparação com o modelo de adsorção de Temkin, obtendo-se um melhor ajuste para a isoterma com $R^2 = 0,9915$ e $R^2 = 0,9914$ respectivamente. Para o HCl 10% a isoterma que se apresentou mais adequado foi de Langmuir com $R^2 = 0,9973$. O valor encontrado para a constante de equilíbrio (K_{ads}) foi de 0,873 (Langmuir – HCl 5%), 0,025 (Freundlich – HCl 5%) e 0,830 (Langmuir – HCl 10%).
- Os resultados obtidos da energia livre de Gibbs ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) mostram que a adsorção foi do tipo física, devido ao valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ obtido ter sido menor em módulo que 25,2 KJ/mol. O processo de adsorção neste estudo foi espontâneo, uma vez que à temperatura e a pressão constantes, $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} < 0$.
- Considerando o bom desempenho anticorrosivo, o álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol) é um importante inibidor de corrosão para meio ácido e quando associado ao revestimento de Ni-P pode garantir um maior tempo de vida útil ao aço carbono utilizado em equipamentos de exploração de petróleo.

5.2 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a concentração de níquel na solução de ácido clorídrico após ataque sobre o revestimento
- Caracterizar o revestimento de Ni-P, após exposição ao meio ácido através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), em condições de temperatura e concentrações diferentes.

- Realizar o estudo da perda de massa em outros revestimentos, como por exemplo tintas e também a ação de outros inibidores de corrosão, para verificar a eficiência do sistema.
- Avaliar o impacto da utilização do álcool propargílico (Prop-2-in-1-ol) no meio ambiente devido a sua característica tóxica, tendo em vista as normas e procedimentos adotados pelas agências de controle ambiental e o aumento da consciência de preservação do meio ambiente por parte da sociedade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOUD, Y., ABOURRICHE, A., SAFFAJ, T., BERRADA, M., CHARROUF, M., BENNAMARA, A., & HANNACHE, H., 2, 3-Quinoxalinedione as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl. *Materials chemistry and physics*, 105(1), 1-5, 2007.
- AGARWALA R C, AGARWALA V, SINGHAL V Stress corrosion studies of electroless silver coating with Al-Mg alloy. *Proc. National Seminar on Surface Eng.* Jaipur, 1997
- ASTM B-656, “Auto Catalytic (Electroless) Nickel-Phosphorus Deposition on Metals for engineering use, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 1992.
- ASTM B-733, Standards Specifications for Autocatalytic Nickel-Phosphorus Coatings on Metals,” American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2014.
- ASTM B735, Porosity in Gold Coatings on Metal Substrates by Gas Exposure”, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2016.
- ASTM G31-72 Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, American Society for Testing Materials (ASTM), Philadelphia, USA, 2004.
- ASTM G87, Standard specification for conducting moist SO₂ test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- AOKI, I.V.; GUEDES, I.C.; MARANHÃO, S.L.A. Copper phthalocyanine as corrosion inhibitor for ASTM A606-4 steel in 16% hydrochloric acid. *Journal of applied electrochemistry*, v. 32, p. 915-919, 2002.
- ATKINS, P. W. Físico-Química – Fundamentos. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora SA, 2011.
- ARAÚJO, L.A. Manual de Siderurgia: Transformação. Editora Arte & Ciência, vol. 2, São Paulo, 1997.
- ARAÚJO, D. M. de. Estudo da corrosão no aço carbono 1020 protegido com óleo de coco saponificado: análise físico-química do comportamento químico do tensoativo. Dissertação (Mestrado em Química). UFRN, Natal, RN, 2010.
- BOUKLAH, M.; OUASSINI, A.; HAMMOUTI, B., IDRISSE, A. El. Corrosion inhibition of steel in sulphuric acid by pyrrolidine derivatives. *Applied Surface Science*, vol. 252, p. 2178-2185, 2006.
- CALLISTER, W. D.; CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2012.
- CARDOSO, S. P. Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão para aços em ácido clorídrico. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2005.
- CARDOSO, S.P.; GOMES, J.A.C.P.; HOLLAUER, E. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. *Revista Química Nova*, Vol. 28, No.5, p. 756-760, 2005.

- CASCUDO, O. O controle da corrosão de armaduras em concreto. São Paulo: Pini, p. 237, 1997.
- CHIAVERINI, V. Tecnologia Mecânica. 2. ed. São Paulo: McGraw Hill, 1986.
- COELHO, A. da S., Estudo de inibidores de corrosão em meios ácidos – Formulação para misturas de ácidos acético, fórmico e fluorídrico. Dissertação (mestrado em Engenharia metalúrgica e de materiais). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro,RJ, 2005
- COLARUOTOLO, J.; TRAMONTANA, D. Engineering applications of electroless nickel. In: ANDREW, W. (Org.) Electroless Plating - Fundamentals and Applications, 1990. pp. 207-227.
- DAHER, J. S.; GOMES, J. A. T.; ROSÁRIO, F. F.; BEZERRA, M. C.; MACKAY, E. J.; SORBIE, K. S. Evaluation of inorganic scale deposition in unconsolidated reservoir by numerical simulation. SPE, 7th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, p. 11-12, 2005.
- DUNCAN R. N., “Corrosion Resistance of High Phosphorus Electroless Nickel Coatings,” Third Electroless Plating Symposium, 1986.
- DUTRA, A.C.; NUNES, L.P.; PROTEÇÃO CATÓDICA, Ed. Interciencia, Rio de Janeiro, 5 ed., 2011.
- EHTESHAMZADE, M., SHAHRABI, T., & HOSSEINI, M. G., Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium. Applied surface science,252(8), 2949-2959, 2006.
- ELIAS, E. C. de S., Desenvolvimento de produtos a partir da aplicação de modelagem de misturas de componentes associada a propriedades físico-químicas. Estudo de caso: formulação de inibidores de corrosão para processos de acidificação de poços de petróleo, 2010.
- FERNANDES, P.D. *Técnicas de Estimulação: aumentando a produtividade de poços de petróleo*. Disponível em http://www.dep.fem.unicamp.br/boletim/BE17/artigo_Dore.htm. Acesso em: 14 abril de 2006.
- FINK, J. K. Oil field chemicals. New York: Gulf Professional Publishing, 2003.
- FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. Corrosion Science, v. 86, p. 17-41, 2014.
- FOO, K.Y, & HAMEED, B. H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10, 2010.
- FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. Revista Virtual de Química, v. 6, n. 2, p. 293-309, 2014.
- GEMELLI, E. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos S.A, 2001.

GENTIL, V. Corrosão. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 2011.

ISO-4527, “Autocatalytic Nickel-Phosphorus Coatings, Specification and Test Method,” International organization for Standardization, Geneva, 1987.

ISRAELACHVILI, J.N. Intermolecular and surface forces. 2nd. San Diego: Ed. Academic Press, 1991.

JAYAPERUMAL, D. Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Material Chemistry and Physics*, vol. 119, 3 ed., p. 478-484, 2010.

JORDAN, M. M.; SJURAETHER, K.; COLLINS, I. R. Low – sulfate sea water injection for barium sulfate scale control: a life of field solution to a complex challenge. SPE 98096, 2006.

KINA, A.Y. Inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO₂. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), UFRJ/ COPPE), Rio de Janeiro, RJ, 2011.

KANDEMIRLI, F.; SAGDINC, S. Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones. *Corrosion Science*, vol. 49, p. 2118-2130, 2007.

LI, J.; WANG, C.; LIU, J.; LIU, L.; YIN, Z.; ZHANG, Y.; LI, H.; HE, F. Corrosion analysis, and use of an inhibitor in oil wells. *Res Chem Intermed*, v. 40, p. 649-660, 2014.

MAGALHÃES, A. A.; PIMENTA, G. S.; Curso de Técnicas de Monitoramento e Controle de Processos Corrosivos. Rio de Janeiro, 2003.

MAINIER, F.B.; SILVA, R.R.C.M. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. *ENGEVISTA*, v.6, n.3, p.106-112, dezembro de 2004.

MAINIER, F.B. *Apostila do Curso de Corrosão e Inibidores*; 2003.

MAINIER, F.B. Inibidores de Corrosão na Indústria de Petróleo: ontem, hoje e amanhã. In: 5o Congresso Latino-Americano de Hidrocarbonetos – CONEXPOARPEL- 96, Rio de Janeiro, 1996.

MAINIER, F.B. A quantidade do ácido clorídrico produzido em função das rotas tecnológicas usuais e sua influência direta ou indireta nos produtos finais. Tese de concurso público para professor titular da Universidade Federal Fluminense, pp. 187, 1993.

MAINIER, F. B. Corrosão na indústria de petróleo e técnicas anticorrosivas. In: Encontro de Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo - ENGEPE 2010, 8º, 2010, Rio de Janeiro. Congresso. Macaé: UFF, 2010. v. 1, p. 1 - 176.

MAINIER, B. F.; TAVARES, S. S. M.; SANCHES, G. C., Avaliação de revestimentos de níquel-fósforo aplicado em equipamentos utilizados na produção de petróleo, In: Congresso Ibero-americano de Engenharia Mecânica, Cuzco, 2007

MARTÍN, M. I.; LÓPEZ, F. A.; RABANAL, M. E.; TORRALBA, J. M. Production of Sponge Iron Powder by Reduction of a By-product of the Steelmaking Industry. PM2010 World Congress – Water Atomized Powders, v.1, 2010.

MASEL, R. I. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. New York: John Wiley & Sons, 1996.

QUALITY METAL FINISHING GUIDE, Electroless Nickel Plating, Volume 1 N.5, USA 1990

MERÇON, F.; MAINIER, F. B.; CANESSO GUIMARÃES, P. I. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. Química Nova na Escola, n.19, p. 11-14, 2004.

MENUCCI, M. M. Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto. Dissertação (Mestrado em Ciências de tecnologia Nuclear). IPEN, São Paulo, SP, 2006.

MUNEMASS J. e KUMAKIRI T., “Effect of the Surface Roughness of Substrates on the Corrosion Resistance Properties of Thin Films Coated by Physical Vapour Deposition, 1991.

NAKAJIMA, L. *Otimização de Poços Horizontais no Desenvolvimento de Campos de Petróleo*; Tese de Mestrado; UNICAMP; Faculdade de Engenharia Mecânica; Instituto de Geociências; São Paulo; 2003.

NORMA ASTM G1-72: Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2004.

NORMA NBR 9880/88: “Inibidores de corrosão para decapagem de aço com ácido clorídrico – Determinação da eficiência- Método de ensaio”.

OGUZIE, E. E., Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract. *Corrosion science*, 49(3), 1527-1539, 2007.

OKAFOR, P. C., EBENSO, E. E., & EKPE, U. J., Azadirachta indica extracts as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Int. J. Electrochem. Sci*, 5(7), 978-993, 2010.

PETROBRAS – PETRÓLEO BRASILEIRO. ET 3500.00-1500-900; revestimento de níquel químico por interdifusão: especificação técnica revisão D. Rio de Janeiro, 2015.

PARKER, K., Effects of heat treatment on the properties of electroless nickel deposits. *Plating and Surface Finishing*, Orlando, v. 68 n. 12, p. 71-77, Dec. 1981

PARKINSON, R., Properties and Applications of Electroless Nickel, Nickel Development Institute, USA, 1997.

ROBERGE, P. R., Corrosion Engineering - Principles and Practice 2th edition, McGraw-Hill, USA, 2008

QURASHI, M.A.; ANSARI, F.A.: Fatty acid oxadiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in formic acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, N° 36; p.309-314; 2006.

RAMSTAD, K.; TYDAL, T.; ASKVIK, K. M.; FOTLAND, P. Predicting Carbonate Scale in Oil Producers From High-Temperature Reservoirs. *SPE Journal*, Dezembro de 2005.

RIEDEL W., Electroless Nickel Plating, Finishing Publications, Stevenage, UK, 1991.

RIZZO, E. S. Processos de Laminação dos Aços: uma introdução. ABM, São Paulo, 2007.

ROSS, C. A., WU, D. T., GOLDMAN, L. M., & SPAEPEN, F., Measurements of interdiffusion in electrodeposited nickel-phosphorus multilayers. *Journal of applied physics*, 72(7), 2773-2780, 1992.

SMITH W.F. and HASHEMI, J., Foundation of Materials Science and Engineering, 4th edition, McGraw-Hill, USA, 2006.

SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. Corrosion, 3 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.

TOMLISON W. e MAYOR J. P., "Microstructure and Surface Roughness and Porosity of EN", Surface Engineering, 1988.

THOMAS, J. E. et al. Fundamentos de Engenharia do Petróleo. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

VALUS, M. G. Isotermas de adsorção para a inibição da corrosão em superfície metálica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica). ITA, São José dos Campos, SP, 2009.

WANG, X., YANG, H., & WANG, F., An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions. *Corrosion science*, 53(1), 113-121, 2011.

WOLFGANG, D; KLADNIG, F. A review of steel pickling and acid regeneration: an environmental contribution. *International Journal of Materials and Product Technology*, 19 (6), 550-561, 2003.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

YURT, A., BALABAN, A., KANDEMIR, S. U., BERKET, G., & ERK, B., Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel. *Materials Chemistry and Physics*, 85(2), 420-426, 2004.

ZHANG, Y.; SHAW, H.; FARQUHAR, R.; DAWE, R. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 29, p. 85, 2001.