

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Desenvolvimento de sensores eletroquímicos a base de níquel eletrodepositado para detecção de fragilização por hidrogênio

Guilherme A. Santos¹, Aleksandra G. S. G. da Silva², Luciana S. Sanches³, Haroldo de A. Ponte⁴, Cláudia E. B. Marino⁵

Abstract

In the last decades has been a major technological breakthrough in the exploration and extraction of petroleum in Brazil. With the increase in petroleum extraction and production of products, increases the incidence of corrosion processes and especially for frailty. This research had as main objective to develop an electrochemical sensor based on nickel electrodeposited able to detect and process of weakness and the beginning of the permeation of hydrogen in a metal frame. The substrate used in the development of this project was the 316 stainless steel, which was performed electrodeposition of nickel by means of galvanostatic electrodeposition. We studied the electrochemical behavior of the system, noting that the open circuit potential shifts to values more tubes, independent of current density, indicating the increased presence of hydrogen in electrodeposited nickel. The displacement of the open circuit potential to a more cathode electrodeposited nickel gives a better power of detection.

Resumo

Nas últimas décadas houve um grande avanço tecnológico na prospecção e extração de petróleo no Brasil. Com a ampliação na extração de petróleo e produção de subprodutos, aumenta-se a incidência de processos de corrosão e principalmente de fragilização. Esta pesquisa teve como principal objetivo desenvolver um sensor eletroquímico a base de níquel eletrodepositado, capaz de detectar o processo de fragilização e bem como o início da permeação de hidrogênio em uma estrutura metálica. O substrato utilizado no desenvolvimento deste projeto foi o aço inoxidável 316, onde foi realizada a eletrodeposição do níquel por meio de eletrodeposição galvanostática. Estudou-se o comportamento eletroquímico do sistema, observando que o potencial de circuito aberto se desloca para valores mais catódicos, independente da densidade de corrente, indicando o aumento da presença de hidrogênio no níquel eletrodepositado. O deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais catódicos confere ao níquel eletrodepositado um melhor poder de detecção.

Palavras-chave: Eletrodeposição, Níquel, Sensor de Hidrogênio, Corrosão em Dutos.

¹ Engenheiro Químico - UFPR

² Mestre, Engenheira de Materiais – UFPR

³ Doutora, Química – UFPR

⁴ Doutor, Engenheiro Mecânico – UFPR

⁵ Doutora, Química – UFPR

Introdução

Nas últimas décadas houve um grande avanço tecnológico na prospecção e extração de petróleo no Brasil. Na década de 80 foram descobertos os campos de Albacora e Marlim em águas profundas na bacia de campos e em 2008 foi divulgado o descobrimento de petróleo na camada do Pré-Sal, iniciando uma nova etapa na extração de óleos em rochas carbonáticas. O Brasil tem se destacado internacionalmente pelas tecnologias de exploração de petróleo em águas profundas, sendo atualmente líder mundial nesta área. As tecnologias de perfuração, completação e produção dos poços de petróleo devem estar em constante desenvolvimento para atender às exigências dos ambientes subaquáticos de altíssima pressão [1].

Com a ampliação na extração de petróleo e produção de subprodutos, aumenta-se a incidência de processos de corrosão e principalmente de fragilização. O Gás Carbônico (CO_2) e Ácido Sulfídrico (H_2S) são os principais agentes de corrosão na indústria de petróleo. O CO_2 é capaz de promover a corrosão em dutos na ordem de minutos enquanto o H_2S gera hidrogênio atômico (H^0) na superfície do metal, promovendo vários tipos de trincas e fraturas. As fraturas associadas a hidrogênio constituem mais de 25% das falhas que ocorrem em indústria de petróleo e gás [2]. O processo de degradação causado pelo hidrogênio ocorre através da inclusão de átomos de hidrogênio nas estruturas metálicas que ao penetrarem na parede de aço se combinam e ficam retidos em inclusões ou descontinuidades na forma de hidrogênio molecular gerando tensões que provocam trincas e corrosão [3].

Desta forma esta pesquisa tem como principal objetivo desenvolver um sensor eletroquímico a base de níquel eletrodepositado, capaz de detectar o processo de fragilização e bem como o início da permeação de hidrogênio em uma estrutura metálica. O substrato utilizado no desenvolvimento deste projeto é o aço inoxidável 316, onde foi realizada a eletrodeposição do níquel. A principal vantagem de se utilizar o método eletroquímico de eletrodeposição galvanostática é a capacidade de gerar camadas com espessuras muito finas, com as mesmas propriedades de um material puro. Este método se mostra simples e rápido, permitindo um maior controle das propriedades do material obtido.

Revisão bibliográfica

A maioria dos processos que envolvem algum tipo de corrosão numa indústria de petróleo, refinarias e dutos submarinos está intimamente ligada à fragilização por hidrogênio, causando danos severos as estruturas. Existem diversas fontes para o hidrogênio ser absorvido nos aços. Geralmente estas fontes são eletroquímicas por natureza e incluem processos corrosivos [2]. O hidrogênio é uma das espécies mais prejudiciais em vários metais e suas ligas. Portanto, a caracterização deste elemento é necessária em metais e se torna importante para compreensão, previsão e prevenção da fragilização por hidrogênio [4].

Os sensores, desenvolvidos até agora para medição de hidrogênio permeado em estruturas metálicas, podem ser classificados em quatro grupos principais: sensores de pressão, sensores de vácuo, sensores eletroquímicos e sensores de células combustíveis [5]. Estes sensores apresentam uma engenharia, manutenção e procedimentos complexos. A detecção da penetração do hidrogênio, por sensores de hidrogênio, é uma das formas de monitoramento mais eficiente utilizadas no momento permitindo o controle do processo de deterioração, aumentando a vida útil dos vasos de processo [3].

Nos últimos anos tem se estudado diversos materiais como sensores de hidrogênio. Alguns apresentam boa sensibilidade, porém outros demonstram não ser capazes de se

tornar um sensor, devido a problemas relacionados com fragilização do material, formação de óxidos na superfície e tempo de resposta.

Zakroczymski e colaboradores [6] estudaram a permeação em aço inoxidável tipo Duplex, concluindo que quanto mais fina a espessura do material, mais este poderia ser permeado, devido possivelmente ao hidrogênio dissolvido presente na matriz ferrítica e nos grãos austeníticos. Já Komiya e colaboradores [7] mediram a permeabilidade do hidrogênio ao nióbio puro e ligas de nióbio utilizando uma corrente limite. Foi observado que a permeabilidade tem uma grande variação com a adição de alguns elementos de liga. Quando adicionado paládio ou zinco, a permeabilidade aumentava já com molibdênio ou rutênio a mesma diminuía. Hillier e seu grupo de pesquisadores [8] estudaram a permeação de hidrogênio em metais AISI 4340 revestidos por zinco e cobalto eletrodepositados concluindo que há uma relação linear entre a taxa de permeação de hidrogênio e a fragilização medida pelos testes de deformação lenta. A taxa de fragilização por hidrogênio é constante e independe do tipo de revestimento.

Os revestimentos eletrodepositados de Ni-Co têm alta resistência e dureza, propriedades magnéticas específicas, boa estabilidade química, resistência a corrosão e desgastes em temperatura elevada. [9]. Recentemente, os óxidos de níquel têm sido amplamente investigados devido a seu potencial em aplicações como: filmes eletrocromáticos, materiais ópticos, células combustíveis etc. A maioria destas funções úteis dependem principalmente da composição, configuração e estrutura do material [10].

Material e Métodos

Para a realização dos experimentos desta pesquisa foi utilizada uma célula de três eletrodos com capacidade de 100 ml, confeccionada em vidro, possuindo uma tampa com cinco orifícios, sendo estes designados ao eletrodo de referência (calomelano saturado - ECS, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl_{sat}), eletrodo de trabalho com área de 1cm^2 , eletrodo auxiliar de platina, que consiste em uma placa de platina com área de aproximadamente 1cm^2 e borbulhador de gás nitrogênio de pureza de (99,996%) para promover a desaeração da solução.

O eletrólito empregado foi NaOH 0,1M, $\text{pH}=13$ sendo mantido a temperatura de aproximadamente 22°C . Antes de cada experimento a mesma ficou sob desaeração com borbulhamento de gás nitrogênio durante 15 minutos.

O eletrodo de trabalho foi construído a partir da técnica de eletrodeposição galvanostática, utilizando um substrato de aço inoxidável 316 que apresenta alta concentração de níquel (10~16%, m/m) em sua estrutura. Este substrato (Catodo de Trabalho) possuía dimensões de $10\times 12\text{cm}$, sendo limpo com água destilada e imerso em etanol hidratado por 30 minutos. O eletrólito utilizado na eletrodeposição foi um banho de 240g/L de NiSO_4 , 30g/L de NiCl_2 e 30g/L de H_3BO_3 , sendo todos os reagentes de grau analítico. O sistema foi aquecido e mantido a $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. A densidade de corrente utilizada foi de $50\text{mA}/\text{cm}^2$, sendo gerada por uma fonte de alimentação POWERBRAS 220Vca, 60cc e 0~30A. O anodo do sistema consistia numa rede de platina.

O processo de eletrodeposição transcorreu durante 2 períodos de 20 minutos cada, onde durante o intervalo, o substrato foi novamente limpo para retirada de excessos da solução.

Logo em seguida o eletrodo de trabalho foi preparado com dimensões de 1 cm de largura e 1cm de comprimento.

Os experimentos de potencial de circuito aberto (OCP) e cronopotenciometria foram realizados em um potenciostato/galvanostato Voltalab 301 HGZ, em interface com um

computador, utilizando o software VoltaMaster. Em um experimento inicial foi realizado um potencial de circuito aberto (OCP) a fim de se descobrir em qual tempo o material em estudo se estabilizaria. O potencial de circuito aberto se estabilizou após 50 min.

Foram programados seis experimentos em condições de circuito aberto, sendo alternado com cinco cronopotenciometrias. Os potenciais de circuito aberto tiveram duração de 50 minutos, e as polarizações galvanostáticas (ensaios onde ocorrem o carregamento de hidrogênio) tiveram variação de densidades de corrente catódica em 40 mA/cm², 60 mA/cm² e 80 mA/cm² e tempos de carregamento de 10, 20 e 30 min em condições já otimizadas em nosso laboratório [2], com o intuito de se avaliar o deslocamento ocorrido do potencial com o aumento do número de ciclos, indicando uma possível interação com o hidrogênio.

Resultados e Discussão

As medidas de potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas para se determinar o tempo de estabilização do níquel eletrodepositado ($\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}^0$), com o objetivo de se analisar os efeitos do hidrogênio sobre o material. Esses experimentos foram intercalados com medidas de cronopotenciometria, aplicando-se uma corrente catódica constante no níquel eletrodepositado, gerando assim reações de evolução de hidrogênio. As principais reações catódicas em meios aquosos e em altos pHs são a redução do oxigênio dissolvido e a redução direta da água, a qual causa a reação de evolução de hidrogênio.[11] ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$).

Na Tabela 1 estão apresentados os potenciais de circuito aberto denominados de ciclo 0. É possível observar uma variação entre o primeiro experimento antes do carregamento de hidrogênio e o segundo experimento após sucessivos carregamentos, indicando que existe a necessidade de uma ativação na superfície do material. Essa variação está associada com as condições iniciais da superfície de níquel eletrodepositado. No processo de eletrodeposição, o níquel se deposita na superfície na forma de níquel metálico (Ni^0), mas também em óxidos de níquel. Após sucessivas reações de evolução de hidrogênio a superfície eletrodepositada apresentou a redução destes óxidos.

Em todos os experimentos foram realizadas seis medidas de OCP com duração de 50 minutos. O potencial de circuito aberto inicia em -1,1 V e em apenas 5 minutos atinge aproximadamente -0,8 V e então tende a se estabilizar. No primeiro ciclo de experimentos aplicou-se uma corrente catódica de 40 mA/cm² durante 10 min. Nestes perfis observa-se uma diferença no potencial de circuito aberto entre o ciclo 1 e o ciclo 5, indicando que o níquel eletrodepositado retém hidrogênio na superfície, indicando estágios iniciais da incorporação desta espécie.

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os comportamentos do níquel eletrodepositado após o processo de carregamento de 10 min em diferentes correntes catódicas.

Comparando-se as Figuras 1, 2 e 3, que apresentam os valores de potencial de circuito aberto para cinco ciclos de carregamento nas três densidades de corrente catódica, foi possível observar que o comportamento nessas condições tende para potenciais mais catódicos, ampliando a diferença entre os potenciais de circuito aberto do primeiro ciclo e do quinto ciclo independentemente da densidade de corrente, conforme mostra a Tabela 2. Novamente, as variações em relação ao primeiro e ao quinto ciclo nos potenciais de circuito aberto podem estar indicando o aumento da presença de hidrogênio incorporado à superfície do níquel eletrodepositado. Este deslocamento de potencial para valores mais catódicos confere ao níquel eletrodepositado um melhor poder de detecção, evidenciando que o mesmo já nas condições iniciais sofre fragilização por hidrogênio.

Conclusões

A influência do hidrogênio é observada no sistema eletroquímico, em solução de NaOH. Observa-se que com o aumento da quantidade de ciclos de carregamento de hidrogênio, o potencial de circuito aberto se desloca para valores mais catódicos, independentemente da densidade de corrente aplicada, indicando o aumento da presença de hidrogênio incorporado a superfície do níquel eletrodepositado. Porém, conforme se aumenta a densidade de corrente aumenta-se também a variação entre o primeiro e o último ciclo. Desta forma, estes resultados preliminares, indicam um bom poder de detecção da presença de hidrogênio em estágios iniciais, podendo assim prevenir um possível processo de fragilização por hidrogênio.

Referências bibliográficas

- [1] HOFMANN, ALLAN C. H.. Sistema óptico endoscópico para inspeção geométrica da união soldada de dutos. **Boletim técnico da Produção de Petróleo**, Rio de Janeiro, v. 2, n 2, p.373-389, Maio 2008.
- [2] SILVA, ALEKSANDRA G.S.G, A. PONTE, HAROLDO, PASHCHUK, A., Estudo da influência do hidrogênio permeado nas propriedades eletroquímicas do Nb/Nb₂O₅ para o desenvolvimento de um sensor. **4º PDPETRO**, Campinas, v. 4, n 2, p. 185, Outubro 2007.
- [3] SILVA, P.R. **Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido**, 2002. 193p. Dissertação, UFPR, Curitiba, 2002.
- [4] ZAKROCZYMSKI, T., Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals, **Electrochimica Acta**, Warsaw, v. 51, n 11,15, p. 2261-2266, Sep. 2008.
- [5] CORREA, L.A., Process for metering hydrogen permeated in a metallurgical structure, and apparatus thereof, Patent, **File#CRI 005 United Stated Patent Office and International Application PCT/BR 00/00131**. Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, **INPI PI9905430-2 (Instituto Nacional de Propriedade Industrial)**, Fevereiro 1999.
- [6] ZAKROCZYMSKI, T., OWCZAREK, E., Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel, **Acta Materialia**, Warsaw, v. 50, n. 10,12, p. 2701-2713, March 2002.
- [7] KOMIYA, K.; SHINZATO, Y.; YUKAWA, H.; MORINAGA, M.; YASUDA, I., Measurement of hydrogen permeability of pure Nb and its alloys by electrochemical method, **Journal of Alloys and Compounds**, Japan, v. 404-406, p. 257-260, Aug. 2005.
- [8] HILLIER, E.M.K., ROBINSON M.J., Permeation measurements to study hydrogen uptake by steel electroplated with zinc-cobalt alloys, **Corrosion Science**, Bedford, v. 48, n. 5, p. 1019-1035, July 2005.
- [9] TSAY, L.W., CHI, M.Y., WU Y.F., WU, J.K., LIN D.-Y., Hydrogen embrittlement susceptibility and permeability of two ultra-high strength steels, **Corrosion Science**, Keelung, v. 48, n. 8, p. 1926-1938, Aug. 2005.
- [10] WU, MAO-SUNG., HUANG, Y.A., JOW, J.J., Yang, W. D., HSIEH, C.Y., TSAI, H. M., Anodically potentiostatic deposition of flaky nickel oxide nanostructures and their electrochemical performances, **International Association for Hydrogen Energy**, Kaohsiung, v. 33, n. 12, p. 2921-2926, May 2008.
- [11] ROBIN, A. Comparative study of Nb, Nb-10W and Nb-16Ta-12W corrosion behavior in sodium hydroxide solutions. **Electrochimica Acta**, Lorena, v.49, n.12, p 1915-1923, Janeiro 2004.

Densidade de corrente catódica	Tempo
	10 min
	Ciclo 0 (V)
40mA/cm ²	-0,368
40mA/cm ²	-0,270
60mA/cm ²	-0,217
80mA/cm ²	-0,259

Tabela 1. Valores obtidos para potenciais de circuito aberto no ciclo 0 no tempo de 10 minutos em diferentes correntes catódicas.

Densidade de corrente catódica	Tempo		Variação
	10 min		Δ
	Ciclo 1 (V)	Ciclo 5 (V)	(V)
40mA/cm ²	-0,458	-0,668	-0,210
60mA/cm ²	-0,356	-0,509	-0,153
80mA/cm ²	-0,344	-0,508	-0,164

Tabela 2. Valores obtidos para potenciais de circuito aberto no ciclo 1 e ciclo 5 de carregamento de hidrogênio em solução de NaOH 0,1M a 22 °C.

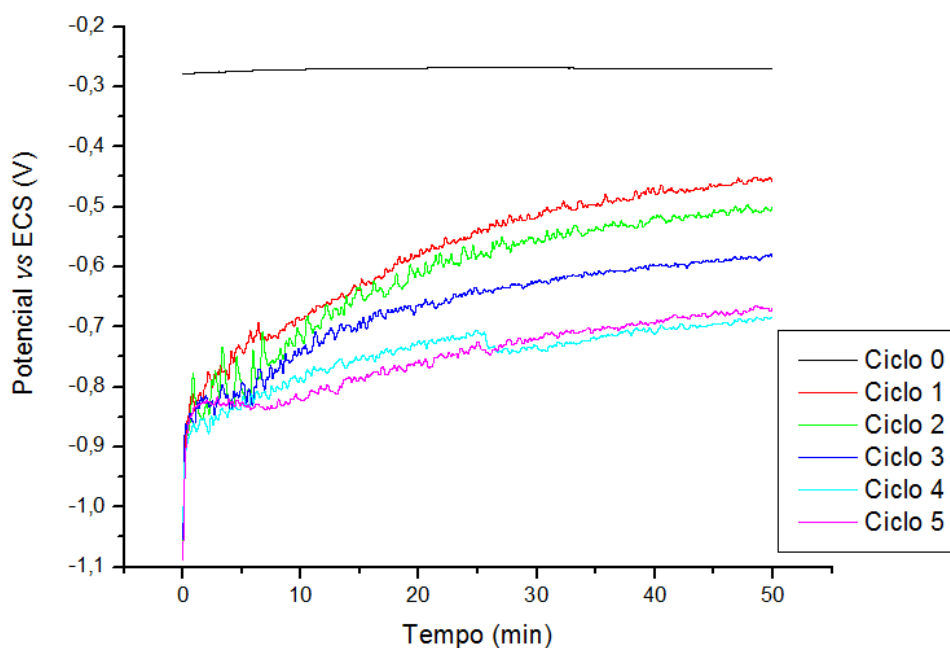


Figura 1. Potencial de Circuito Aberto do Níquel eletrodepositado sob aço inox 316 em solução de NaOH 0,1M, com pH=13 e temperatura de operação de 22°C, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob corrente catódica de 40mA/cm².

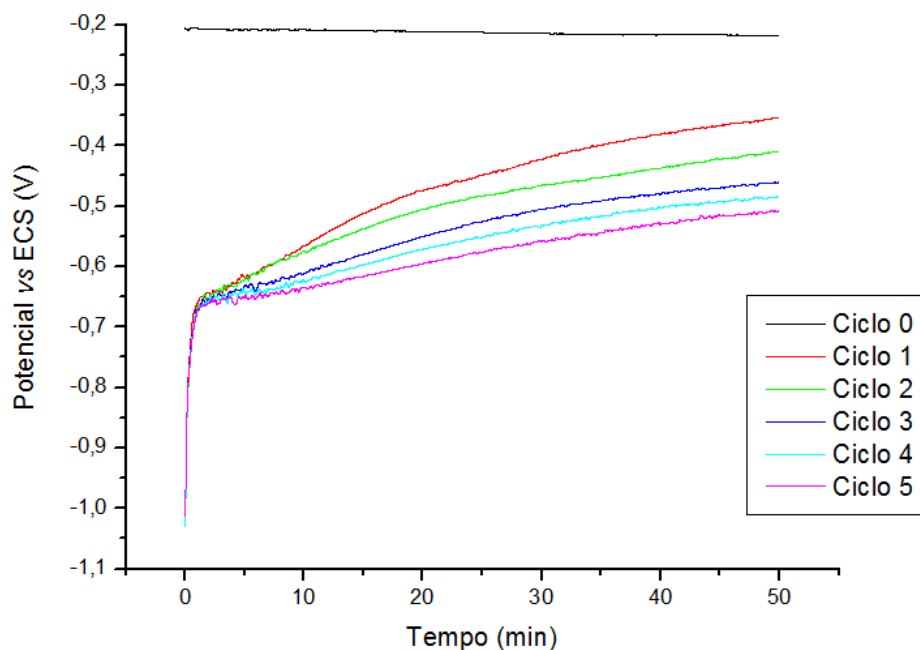


Figura 2. Potencial de Circuito Aberto do Níquel eletrodepositado sob aço inox 316, em solução de NaOH 0,1M, com pH=13 e temperatura de operação de temperatura de 22°C, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob corrente catódica de 60mA/cm².

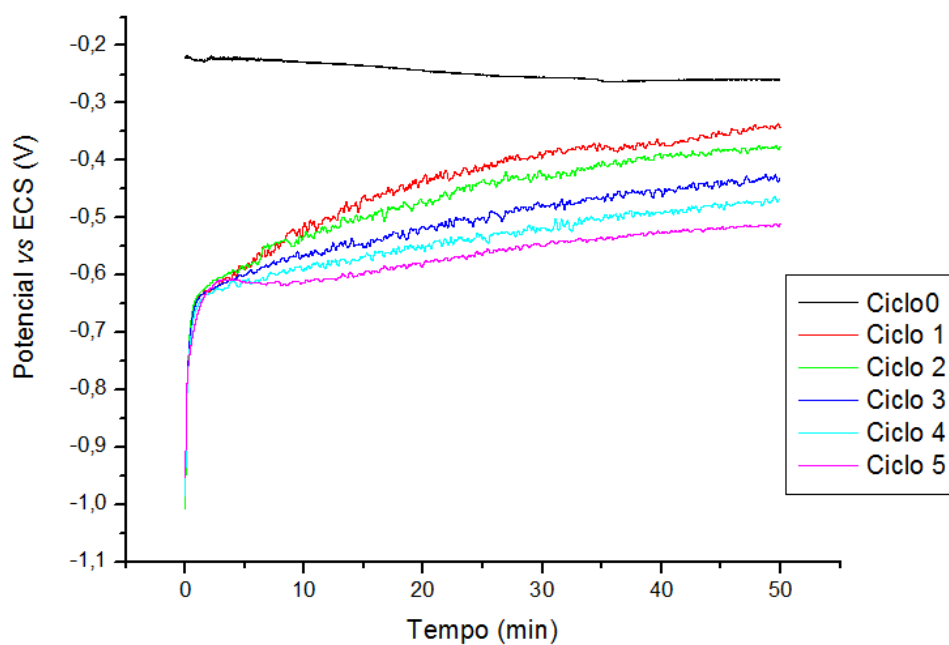


Figura 3. Potencial de Circuito Aberto o Níquel eletrodepositado sob aço inox 316, em solução de NaOH 0,1M, com pH=13 e temperatura de operação de temperatura de 22°C, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob corrente catódica de 80mA/cm².