

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO SÓLIDO E BIMETÁLICOS

Otávio Carneiro Corrêa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Rio de Janeiro
Agosto de 2011

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO DE
ELETRÓLITO POLIMÉRICO SÓLIDO E BIMETÁLICOS

Otávio Carneiro Corrêa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Dr. Hermano Cezar Medaber Jambo, D.Sc.

Prof^a. Ivani de Souza Bott, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
AGOSTO DE 2011

Corrêa, Otávio Carneiro

Desenvolvimento de sensores de permeação de hidrogênio de eletrólito polimérico sólido e bimetálicos/ Otávio Carneiro Corrêa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XV, 101p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 98-101.

1. Hidrogênio. 2. Permeação de hidrogênio. 3. Sensores eletroquímicos. 4. Sensores bimetálicos. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Sapientia longe preestat divitiis

AGRADECIMENTOS

Questionável seria qualquer trabalho erigido sem o auxílio daqueles que nos tem afeto, estejam estes presentes ao nosso lado ou apenas em nossa memória.

O esforço empregado aqui é integralmente dedicado àquele que me colocou neste caminho antes de partir, deixando-me o desafio de seguir seus exemplos e de dar continuidade ao seu brilhante trabalho, de que estou certo não poder fazê-lo de tão notável maneira. Ao **Luiz Augusto Demaria Corrêa**, meu pai.

Também merecedora da mesma gratidão, por ter feito todo o possível para me encher de motivação e forças para enfrentar todo este desafio, ainda que ela mesma contornando tanto sofrimento, à **Ana Cristina Corrêa**, minha mãe.

Para tanto, agradeço a todos que me mostraram caminhos e contribuíram para que este modesto trabalho se concretizasse. Ao meu orientador, Prof. **José Antônio da Cunha Ponciano Gomes**, pela confiança depositada, autonomia e auxílio, por vezes “técnico-filosóficos”. Ao Dr. **Milton Pires Ramos**, do TECPAR, autor do ponta-pé inicial desta jornada. Ao Dr. **Hermano Cezar M. Jambo**, pela força.

Ainda se faz imprescindível agradecer aos colegas que, literalmente, me agüentaram neste laboratório, em especial à **Adriana Barbosa**, quem sempre colocou na linha meus modos de lidar com a química, evitando explosões e catástrofes maiores, e ao **Eduardo Alencar**, com sua prontidão inquestionável em ajudar. Ao Sr. **Fúlvio Faria**, pessoa mais tranqüila já vista, em qualquer ocasião. Também à **Janaína C. da Rocha, Laísa Cândido** e a todos os outros colegas que, por ventura, minha memória é incapaz de recapitular. Aos técnicos Sr. **Alecir Zenaide de Oliveira**, técnico e humorista, e o Sr. **Flávio Antunes**, técnico e moderador dos hábitos laboratoriais.

Não posso esquecer-me da Dra. **Rosângela Luft**, apesar de jurista, incansável leitora e apreciadora de dissertações, seminários e artigos sobre sensores de hidrogênio de minha autoria, além de sábia conselheira do ramo acadêmico, obrigado.

E, ratificando a afirmação do primeiro parágrafo, sem a **Mariana Ribeiro de Andrade Oliveira**, minha amada, presente ao meu lado sempre, mesmo quando a milhares quilômetros distância, cuja sensatez é invejável, uma só página deste trabalho não seria possível.

Por fim, agradeço aos meus amigos, todos eles, pois “Quando se caminha ao lado de um amigo, uma milha tem dez passos”.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO SÓLIDO E BIMETÁLICOS

Otávio Carneiro Corrêa

Agosto/2011

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho, foi desenvolvida e aplicada uma metodologia para o ensaio de novas tecnologias de sensores de permeação de hidrogênio em aço carbono. Em seguida, foram avaliadas as respostas destas duas novas tecnologias em função de um experimento de controle, nas mesmas condições, baseado na técnica de Devanathan *et al.* [3] para a medição da permeação de hidrogênio. Os resultados mostraram que a primeira proposta construtiva, denominada sensor eletroquímico de eletrólito polimérico sólido, apresentou correspondência de respostas amperométricas em relação ao experimento de controle. Já na segunda proposta, o sensor de junções bimetálicas, não foi possível determinar se as respostas foram resultado da permeação de hidrogênio medida pelo experimento de controle.

Foi apresentada, então, uma discussão sobre os fatores que influenciaram nas medidas de cada uma das propostas, bem como as melhorias construtivas para cada uma delas, visando o aprimoramento destas tecnologias e suas respostas em relação ao experimento de controle e para que elas adquiram, futuramente, as características necessárias à sua aplicação industrial.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEVELOPMENT OF BIMETALLIC COUPLES AND SOLID POLYMER
ELECTROLITE BASED HYDROGEN SENSORS

Otávio Carneiro Corrêa

August/2011

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work, it was developed a method for testing two new technologies of hydrogen sensors. The response of these two hydrogen sensors was compared with a control experiment in the same conditions, which is based on the Devanathan et al. [3] technique for hydrogen permeation evaluation. The results obtained with the first proposal, a solid polymer electrolyte based hydrogen sensor, show hydrogen permeation curves corresponding to the control experiment. Yet, the second proposal, a bimetallic couple hydrogen sensor, has provided curves which wasn't possible to compare with the control experiment and to assign to the hydrogen permeation.

Thereby, a discussion about the elements which determine the responses of the two hydrogen sensor proposals was suggested as some constructive improvements for each one as well. Those improvements aim to enhance the response of the two sensors in comparison with the experiment control. Also, in the future, the same would contribute to the development of the characteristics to its industrial application.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1.	A PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÕES SÓLIDAS (METAIS).....	3
II.1.1.	Introdução	3
II.1.2.	Adsorção na Superfície do Metal.....	4
II.1.3.	Influência do Contaminante H ₂ S na Adsorção.....	5
II.1.4.	Grau de Recobrimento de Hidrogênio na Superfície	6
II.1.5.	Mecanismos de Difusão do Hidrogênio.....	7
II.1.6.	Aprisionamento de Hidrogênio – “Armadilhas”	12
II.1.7.	Relações entre Coeficiente de Difusão, Permeabilidade e Solubilidade.....	15
II.1.8.	Interação entre Hidrogênio e Estados Eletrônicos de Metais.....	16
II.2.	MECANISMOS DO DANO PELO HIDROGÊNIO	18
II.2.1.	Introdução	18
II.2.2.	Fragilização do Metal pela Formação de Hidretos	19
II.2.3.	Fragilização pela Decoção Assistida pelo Hidrogênio	20
II.2.4.	Fragilização pela Plasticidade Localizada Assistida pelo Hidrogênio.....	21
II.2.5.	Fragilização pela Emissão de Discordâncias Induzida pela Adsorção.....	22
II.2.6.	Outras Teorias	24
II.3.	DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO	25
II.3.1.	Empolamento por Hidrogênio (<i>Hydrogen Blistering</i> – HB).....	25
II.3.2.	Fissuração Induzida por Hidrogênio (HIC).....	26
II.3.3.	Fissuração Induzida por Hidrogênio e Orientada por Tensão (SOHIC)	26
II.3.4.	<i>Sulfide Stress Cracking</i> (SSC)	27
II.4.	HISTÓRICO DAS TECNOLOGIAS DE DETECÇÃO DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO....	28
II.4.1.	Sensores de Pressão	29
II.4.2.	Sensores a Vácuo	32
II.4.3.	Sensores Eletroquímicos	33
II.4.4.	Sensor de Junções Bimetálicas	42
II.5.	POLÍMEROS COMO ELETRÓLITO SÓLIDO	44
II.5.1.	Características Desejáveis aos Eletrólitos Sólidos	44
II.5.2.	Nafion [®] e sua Preparação.....	46
II.5.3.	Aplicações em Sensores de Hidrogênio.....	49
CAPÍTULO III	MATERIAIS E MÉTODOS	51
III.1.	PARTE 1 – SENSOR ELETROQUÍMICO DE ELETRÓLITO SÓLIDO	51

III.1.1. Materiais	51
III.1.2. Metodologia	53
III.2. PARTE 2 – SENSOR BIMETÁLICO	62
III.2.1. Materiais	62
III.2.2. Metodologia	64
CAPÍTULO IV RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
IV.1. PARTE 1 – SENSOR ELETROQUÍMICO DE ELETRÓLITO SÓLIDO	72
IV.1.1. Ensaios de Estabilização	72
IV.1.2. Ensaios de Permeação de Hidrogênio	76
IV.1.3. Deterioração e Durabilidade	84
IV.2. PARTE 2 – SENSOR BIMETÁLICO	85
IV.2.1. Ensaios de Estabilidade Térmica	85
IV.2.2. Ensaios de Permeação de Hidrogênio	88
IV.2.3. Análise das Soldas	91
CAPÍTULO V CONCLUSÕES	94
CAPÍTULO VI SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	97
CAPÍTULO VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura II.1–	Etapas da hidrogenação de um metal: 1- adsorção física; 2 – adsorção química dissociativa; 3 – penetração; 4 – difusão; adaptado de [4].....	3
Figura II.2 –	Diagrama unidimensional de energias potenciais de átomos de H na superfície de um metal M e imediatamente abaixo dela (Adsorção na Superfície). Notam-se as barreiras de energia entre a adsorção na superfície e a desadsorção (Recombinação) ou a penetração (Difusão no metal). [6].....	5
Figura II.3 –	Comparação do coeficiente de difusão D para o H, O e N no Nb e para o C no Fe- α . Retirado de [10].	8
Figura II.4 –	Coeficientes de difusão do H no Ni. (Os números das legendas são as citações bibliográficas dos autores) [10].....	9
Figura II.5 –	Coeficiente de difusão do H no Fe- α . (Os números das legendas são as citações bibliográficas dos autores) [10].....	10
Figura II.6 –	Coeficientes de difusão D para o Pd, Cu, Pd _{0,47} Cu _{0,53} (CCC) e Pd _{0,47} Cu _{0,53} (CFC) [10]	11
Figura II.7 –	Coeficientes de difusão do H em Fe- α e Fe- γ [10]	11
Figura II.8 –	Figura esquemática das relações de energia da difusão e aprisionamento de H em um sistema metal-H [12]	13
Figura II.9 –	Diminuição da difusibilidade do hidrogênio em aços em função do aumento de partículas precipitadas [14] matriz cristalina da liga, assim como mostra a Figura II.9 [14].	15
Figura II.10 –	O gráfico à esquerda mostra a densidade de estados eletrônicos de um spin para o Paládio. O gráfico à direita mostra a densidade de estados eletrônicos de um spin para PdH estequiométrico. Ambos foram obtidos via modelagem teórica pelo autor [17].	17
Figura II.11 –	Esquema do crescimento de trinca subcrítico pela formação de hidretos na ponta da trinca [5].	19
Figura II.12 –	Mecanismo de descoesão atômica causada por: i) hidrogênio na matriz do metal; ii) hidrogênio adsorvido na ponta da trinca; iii) hidrogênio em uma interface de um defeito e a matriz do metal. Retirado de [5]	21
Figura II.13 –	Desenho esquemático do mecanismo de fragilização pela plasticidade localizada assistida pelo hidrogênio, ou HEDE. Retirado de [5].....	22
Figura II.14 –	Figura esquemática do a) mecanismo de fragilização pela emissão de discordâncias induzida pela adsorção, mostrando um crescimento de	

	trinca transgranular e coalescência da ponta da trinca com os vazios da zona plástica, e <i>b</i>) o crescimento de uma trinca dúctil. Retirado de [5].....	23
Figura II.15 –	<i>Esquerda</i> : Empolamento por hidrogênio em chapa de aço de 9,5mm de espessura ASTM A 285 Gr C. 1 ano de serviço em vaso de refinaria. 1,5x [23]; <i>Direita</i> : Bolha de hidrogênio em alma de perfil estrutura. 0,3x [24].....	25
Figura II.16 –	Fissuração Induzida por Hidrogênio em aço. [24]	26
Figura II.17 –	Trinca gerada por SOHIC em ZTA de solda em aço A516 Gr70, 50x. Autor desconhecido.	27
Figura II.18 –	Trinca por SSC em junta soldada. Nota-se trincamento mesmo em zonas com baixa dureza (101BHN). [1].....	28
Figura II.19 –	Esquema de um sensor de pressão de inserção [1].	30
Figura II.20 –	Modelo esquemático de sensor de pressão externo [1].....	31
Figura II.21 –	Resposta de um sensor de pressão às variações geradas pela ação de inibidor [1].	31
Figura II.22 –	Esquema simplificado de um sensor a vácuo [1].	33
Figura II.23 –	Desenho esquemático do dispositivo desenvolvido por DEVANATHAN <i>et al.</i> [3].....	34
Figura II.24 –	Sensor de paládio externo esquemático. Adaptado de [1]	35
Figura II.25 –	Célula de níquel NiOOH “Yoshizawa” instalada em uma superfície. Adaptado de [8].....	36
Figura II.26 –	Esquema de uma célula externa de <i>Barnacle</i> . Adaptado de [8].....	36
Figura II.27 –	Esquema da célula de Arup. Adaptado de [1].....	37
Figura II.28 –	Diagrama esquemático do PHRN. Retirado de [8]	38
Figura II.29 –	Esquema do corte do dispositivo sensor de hidrogênio testado por SMITH <i>et al</i> [25].....	39
Figura II.30 –	Desenho esquemático de funcionamento de uma célula combustível.	41
Figura II.31 –	Diagrama esquemático de montagem de sensor bimetálico e uma visão tridimensional da montagem.....	42
Figura II.32 –	Cadeia polimérica do Nafion®	47
Figura II.33 –	Esquema de sensor de eletrólito sólido. Adaptado de [1]	49
Figura III.1 –	Esquema de montagem da célula de DEVANATHAN <i>et al.</i> [3] modificada para acoplar o sensor eletroquímico de eletrólito sólido.....	52
Figura III.2 –	Foto da montagem da Célula de DEVANATHAN <i>et al.</i> [3] modificada para acoplar o sensor eletroquímico de eletrólito sólido NAFION, onde A é o compartimento anódico e C o catódico.	53
Figura III.3 –	Modelos do eletrodo tipo A (<i>a</i>) e do tipo B (<i>b</i>).....	54

Figura III.4 –	Desenho esquemático da montagem do sensor eletroquímico de eletrólito sólido, onde: <i>a)</i> vista lateral; <i>b)</i> vista explodida.....	56
Figura III.5 –	Desenho esquemático da montagem da célula de ensaio e do fluxo de hidrogênio gerado no compartimento catódico.....	58
Figura III.6 –	Esquema de montagem do sistema de controle e medição do compartimento anódico da célula de ensaio.....	60
Figura III.7 –	Esquema de montagem do sistema de controle e medição do compartimento catódico da célula de ensaio.....	61
Figura III.8 –	Esquema de montagem do sistema de medição das respostas amperométricas do sensor eletroquímico de eletrólito sólido.	62
Figura III.9 –	Esquema de montagem da célula de DEVANATHAN <i>et al.</i> [3] modificada para acoplar o sensor de junções bimetálicas.....	63
Figura III.10 –	<i>Esquerda:</i> Esquema de fabricação dos pares bimetálicos básicos; <i>Direita:</i> Foto de um par bimetálico básico.	65
Figura III.11 –	Foto da montagem do conjunto MEMBRANA AÇO + PAR BIMETÁLICO + PRENEDORES antes de ir ao forno para soldagem por difusão no estado sólido.	67
Figura III.12 –	Foto do par bimetálico soldado por difusão no estado sólido à membrana de aço, após decapagem e jato de granalha.....	67
Figura III.13 –	Foto da montagem do Par de Medição a partir de processo de solda TIG. O cordão é feito a partir de vareta de Ni puro, no final deste (<i>à direita</i>) é soldado verticalmente o arame de Cromel.	68
Figura III.14 –	Fotos dos sensores de junções bimetálicas montados, onde: <i>a)</i> soldado por difusão no estado sólido; <i>b)</i> soldado por TIG.....	69
Figura III.15 –	Foto da montagem da Célula de DEVANATHAN <i>et al.</i> [3] modificada para acoplar o sensor de junções bimetálicas.....	70
Figura III.16 –	Esquema de montagem do sistema de medição das respostas do sensor de junções bimetálicas.	71
Figura IV.1 –	Gráfico da estabilização da corrente do sensor eletroquímico de eletrólito sólido sem eletrodeposição de paládio nos eletrodos para os tratamentos ácido e alcalino do Nafion®. As setas apontam uma corrente residual.....	72
Figura IV.2 –	Gráfico da estabilização da corrente do sensor eletroquímico de eletrólito sólido com eletrodeposição de paládio nos eletrodos para os tratamentos ácido e alcalino do Nafion®. A seta aponta um pico de corrente associado à corrosão localizada dos eletrodos.	73

Figura IV.3 –	Fotos das membranas de Nafion [®] , após ensaios de estabilização. Retiradas dos sensores sem eletrodeposição de Pd, onde: a) membrana hidratada com tratamento ácido; b) membrana hidratada com tratamento alcalino. Retiradas dos sensores que receberam eletrodeposição de Pd, onde: c) hidratada com tratamento ácido; d) membrana hidratada com tratamento alcalino.....	75
Figura IV.4 –	Ensaio 01 – Curvas de permeação de hidrogênio após injeção de solução hydrogenante contendo tiosulfato de sódio com concentração de 10^{-3} mol/L e polarização catódica de -1250 mV ECS. A seta indica a injeção e a polarização.	78
Figura IV.5 –	Ensaio 02 – Curvas de permeação de hidrogênio após polarização catódica de -1200 mV ECS em solução hydrogenante contendo tiosulfato de sódio com concentração de 10^{-2} mol/L. A seta indica o início da polarização.	79
Figura IV.6 –	Ensaio 03 – Curvas de permeação de hidrogênio após reinjeção de solução hydrogenante contendo tiosulfato de sódio com concentração de 10^{-2} mol/L e polarização catódica de -1200 mV ECS.	79
Figura IV.7 –	Ensaio 04 – Curvas de permeação de hidrogênio após injeção de solução hydrogenante contendo tiosulfato de sódio com concentração de 10^{-3} mol/L e polarização catódica de -900 mV ECS.	80
Figura IV.8 –	Ensaio 05 – Curvas de relaxamento da hidrogenação após desligamento da polarização catódica, inicialmente em -1250 mV ECS, em solução contendo tiosulfato de sódio 10^{-3} mol/L. A seta indica o desligamento.	82
Figura IV.9 –	Ensaio 06 – Curvas de relaxamento da hidrogenação após desligamento da polarização catódica, inicialmente em -1200 mV ECS, em solução contendo tiosulfato de sódio 10^{-2} mol/L. A seta indica o desligamento.	83
Figura IV.10 –	Ensaio 07 – Curvas de relaxamento da hidrogenação após desligamento da polarização catódica, inicialmente em -1200 mV ECS, em solução contendo tiosulfato de sódio 10^{-3} mol/L.	83
Figura IV.11 –	Estado geral dos eletrodos (<i>à esquerda e central</i>) e da membrana de Nafion (<i>à direita</i>) após ensaio de hidrogenação do sensor eletroquímico de eletrólito sólido.....	84
Figura IV.12 –	Gráfico da variação das respostas em potencial elétrico (μ V) do sensor bimetálico montado com solda por difusão no estado sólido, para diferentes temperaturas.	86
Figura IV.13 –	Gráfico da resposta do sensor bimetálico, em μ V, em função da temperatura, em regime estacionário.	87

Figura IV.14 – Ensaio 01 – Gráfico de comparação da curva de permeação de hidrogênio da célula anódica (<i>à esquerda</i>) e da resposta em μV do sensor bimetalico montado com solda por difusão no estado sólido (<i>à direita</i>), após injeção (<i>indicada pela seta</i>) de solução contendo tiosulfato de sódio com concentração 10^{-2} mol/L no compartimento catódico.	89
Figura IV.15 – Ensaio 02 – Gráfico de comparação da curva de permeação de hidrogênio da célula anódica (<i>à esquerda</i>) e da resposta em μV do sensor bimetalico montado com solda TIG (<i>à direita</i>), após injeção (<i>indicada pela seta</i>) de solução contendo tiosulfato de sódio com concentração 10^{-2} mol/L no compartimento catódico.	89
Figura IV.16 – Ensaio 03 – Gráfico de comparação da curva de permeação de hidrogênio da célula anódica (<i>à esquerda</i>) e da resposta em μV do sensor bimetalico montado com solda TIG (<i>à direita</i>), após injeção (<i>indicada pela seta</i>) de solução contendo tiosulfato de sódio com concentração 10^{-3} mol/L no compartimento catódico.	90
Figura IV.17 – Metalografias de seção da solda por difusão no estado sólido do arame de Ni (PM) sobre a MP, onde: <i>a</i>) aumento de 25x; <i>b</i>) aumento 500x.	92
Figura IV.18 – Metalografias de seção do cordão de solda de Ni (PM) sobre a MP feito pelo processo TIG, onde: <i>a</i>) aumento de 2,5x; <i>b</i>) aumento 500x.	93

LISTA DE SIGLAS

CE	Contra-Eletrodo
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
MP	Membrana de Permeação
OCP	<i>Open Circuit Potencial</i> – Potencial de Corrosão
PM	Par de Medição
PR	Par de Referência
TIG	<i>Tungsten Inert Gas</i>

CAPÍTULO I INTRODUÇÃO

A interação de hidrogênio com metais, sobretudo o aço, é um tema de grande relevância em pesquisas e desenvolvimento. Os danos causados pela difusão e retenção do hidrogênio em metais, como a perda de propriedades mecânicas que levam a falhas prematuras do material, geram muitos problemas para a indústria.

Dos setores industriais, os que mais apresentam relatos sobre o problema são os de produção, transporte e refino de óleo e gás [1]. Neste setor, a necessidade de eficiência econômica, de segurança, de continuidade operacional e de controle acentua a preocupação com o fenômeno.

O emprego de soluções como o monitoramento contínuo de processos de degradação de equipamentos e materiais auxilia no planejamento industrial, na prevenção de acidentes e na redução de custos de produção. No caso da presença de hidrogênio, o monitoramento também pode ser uma ferramenta importante para a indústria, uma vez que o processo de deterioração que ocorre em plantas de processamento contínuo necessita de uma ação corretiva rápida [2].

Um grande esforço de pesquisa e desenvolvimento tem apresentado inúmeras técnicas de detecção de hidrogênio em metais. Todavia, ainda há uma grande demanda de aprimoramento de sensores de permeação de hidrogênio e de seus equipamentos periféricos. O principal problema encontrado na prática é como quantificar, de modo seguro, rápido e economicamente viável, a permeação de hidrogênio em um material sujeito a um meio corrosivo gerador de hidrogênio, de modo a utilizar medidas de controle para evitar os danos que podem ser causados [2].

Um sensor de hidrogênio ideal para uso industrial tem como propriedades um tempo de resposta curto, sensibilidade elevada, fácil instalação, pouca manutenção e resultados precisos, com integração para sistemas de processamento de dados e, é claro, com o menor custo possível. Aperfeiçoamentos também são necessários na interpretação de resultados de permeação e sua correlação com danos em diversos materiais, de maneira que os resultados de um monitoramento de permeação de hidrogênio forneçam dados diretos de degradação do material e, por consequência, do equipamento avaliado.

Atualmente há uma gama de tecnologias empregadas na detecção de hidrogênio, cada qual com seu princípio de funcionamento e características próprias de utilização, que serão apresentadas brevemente neste trabalho.

Contudo, independentemente do princípio de funcionamento ou da tecnologia empregada, um sensor de hidrogênio deve reunir ao máximo as qualidades de sua concepção ideal supracitada. Apenas desta maneira, a tecnologia poderá ser empregada industrialmente como ferramenta de monitoração, pois a indústria exige resultados confiáveis, investimentos e manutenção pouco onerosos e informações diretas para a tomada de decisão.

Dentre os objetivos deste trabalho, está a aplicação de uma metodologia de ensaio de novas tecnologias de detecção de hidrogênio e suas respostas em relação a um experimento de controle consolidado, que neste caso seria a técnica de permeação de hidrogênio de DEVANATHAN *et al.* [3].

Este trabalho também tem como objetivo desenvolver e estudar duas novas tecnologias de detecção de hidrogênio que permeia em metais, sobretudo o Fe (aço), uma baseada em sensores eletroquímicos de eletrólito polimérico e outra em sensores de junções bimetálicas, aplicando a metodologia apresentada.

Os resultados esperados são as curvas de permeação de hidrogênio das duas propostas de sensores de hidrogênio citadas e suas correlações com o experimento de controle. A partir desses resultados, pretende-se apresentar diretrizes para o aprimoramento dos sensores testados, visando o desenvolvimento de soluções que se aproximem das qualidades necessárias à implantação industrial destas tecnologias.

CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. A Permeação de Hidrogênio em Soluções Sólidas (Metais)

II.1.1. Introdução

Diversas fontes como, por exemplo, soluções contendo ácidos, reações de corrosão ou mesmo polarizações catódicas podem gerar hidrogênio atômico em um eletrólito, ou seja, tanto reações químicas, eletroquímicas e, por vezes, nucleares podem gerar hidrogênio.

Uma vez que se tem hidrogênio atômico ou protônico H^+ em contato com uma solução sólida, mais especificamente metais, ocorrem fenômenos de adsorção, penetração e difusão deste no metal, conforme mostra a Figura II.1, adaptada de COUTINHO [4].

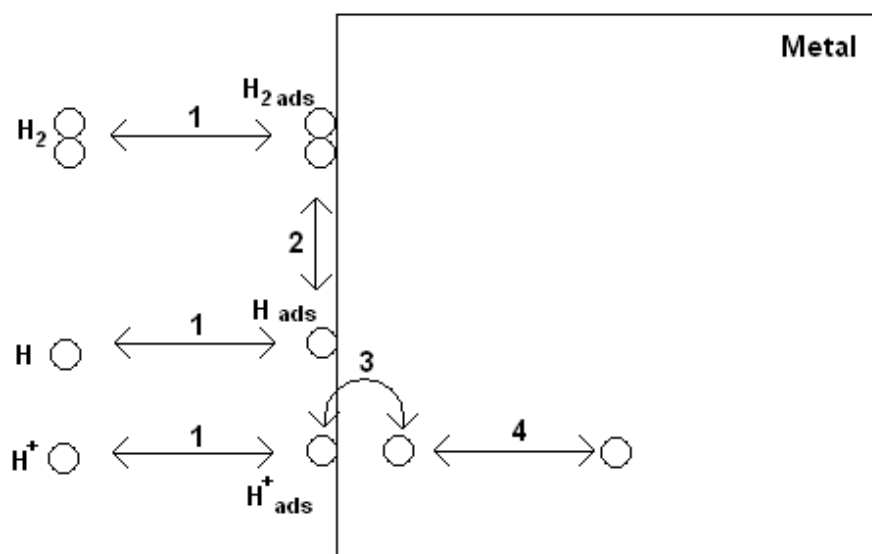
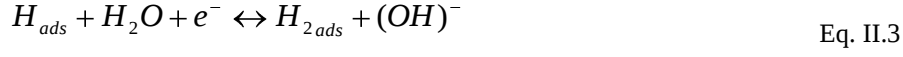
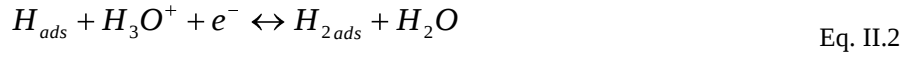


Figura II.1– Etapas da hidrogenação de um metal: 1- adsorção física; 2 – adsorção química dissociativa; 3 – penetração; 4 – difusão; adaptado de [4].

Da mesma maneira que o hidrogênio se forma, oriundo de reações químicas ou eletroquímicas, em determinadas condições, pode ocorrer também sua recombinação, de acordo com a reação química de Tafel (Eq. II.1) ou então reações eletroquímicas de Heyrovsky (Eq. II.2 e Eq. II.3) [1] na superfície do metal.



II.1.2. Adsorção na Superfície do Metal

Quando um metal é exposto a uma atmosfera contendo gás H_2 , ocorre a dissociação química do gás (processo 2 da Figura II.1) e os átomos de hidrogênio são adsorvidos em locais intersticiais específicos da superfície do metal. Nestes locais específicos é onde os átomos encontram um “vale” profundo de energia potencial [5], ou seja, são locais onde se deve encontrar uma grande concentração de átomos adsorvidos, pois a tendência destes átomos é se acomodarem onde encontram menor energia potencial.

Imediatamente abaixo da superfície, nas primeiras camadas atômicas do metal, também existem vales de energia potencial, onde esta energia é menor que a energia potencial das camadas atômicas internas do metal. Portanto, nestas primeiras camadas deve-se, teoricamente, encontrar maior concentração de H [5].

A Figura II.2 mostra esquematicamente os vales de energia potencial que acarretam na adsorção do H na superfície do metal e imediatamente abaixo dela. Também se notam os saltos de energia potencial da desadsorção E_{des} , de energia de penetração nos interstícios da primeira camada atômica do metal E_{pen} , energia de absorção do H das primeiras camadas pelo matriz do metal E_{abs} [6]. Como vemos, a barreira de energia E_{bar} determina a tendência de um átomo de hidrogênio adsorvido na superfície de penetrar no metal e a barreira de energia (energia de ativação da recombinação dos átomos de hidrogênio) E_{des} a tendência deste de ser desadsorvido da superfície.

Como vemos na figura, o nível de energia dos átomos da superfície do metal é o menor possível. Portanto, quando submetemos um metal a uma atmosfera de H_2 , rapidamente ocorrerá a dissociação e adsorção dos átomos na superfície. Em compensação, existe uma barreira de energia para que ocorra a absorção dos átomos no metal. Assim, a penetração e a conseqüente difusão acontecem em uma escala de tempo muito maior [6].

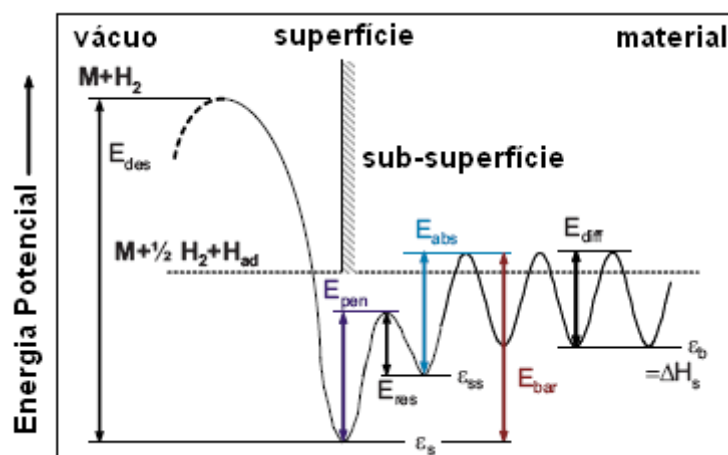


Figura II.2 – Diagrama unidimensional de energias potenciais de átomos de H na superfície de um metal M e imediatamente abaixo dela (Adsorção na Superfície). Notam-se as barreiras de energia entre a adsorção na superfície e a desadsorção (Recombinação) ou a penetração (Difusão no metal). Adaptado de [6].

O transporte bidimensional do hidrogênio através da superfície de um metal depende, portanto, destes saltos de energia potencial entre as posições onde o H se encontra. Esses saltos representam então a reversibilidade da adsorção e desadsorção do H da superfície ou da penetração (absorção) e sua liberação [6].

De toda maneira, o processo de adsorção do hidrogênio em metais pode ser muito mais complexo e pode ser influenciado por diversos outros fatores como tensão, o metal em si, temperatura e características superficiais [5]. No caso de metais em meios aquosos, a complexidade da adsorção é ainda maior. Potenciais, pH, dissociações eletroquímicas e outras espécies químicas presentes alteram o processo de adsorção do H na superfície.

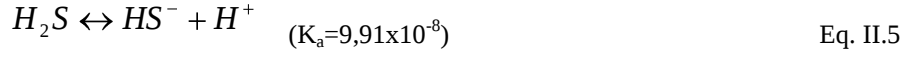
II.1.3. Influência do Contaminante H_2S na Adsorção

A geração de hidrogênio atômico ou sua recombinação, conforme a Eq. II.4, pode ser afetada por algumas espécies químicas presentes no meio ao qual está exposta a superfície do metal.

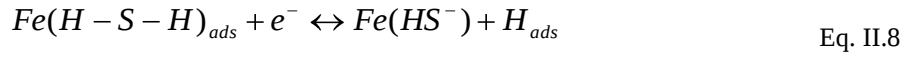
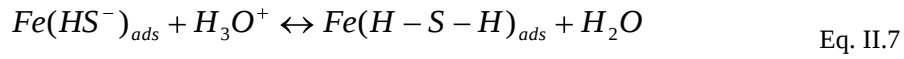


Uma das espécies químicas frequentemente encontradas em situações industriais é o H_2S . Este age como catalisador da reação no sentido do H atômico, ou

seja, age negativamente à recombinação do H e formação de gás hidrogênio [7]. Em soluções aquosas, o H_2S se dissocia conforme a Eq. II.5 [1].



No caso do ferro, o metal pode sofrer oxidação direta ou com formação de um complexo intermediário, regenerando o H_2S , ou seja, este age cataliticamente na corrosão. O ferro pode ainda reagir com os íons da dissociação da Eq. II.5, da seguinte maneira [1]:



Da Eq. II.8 resulta um H adsorvido na superfície do ferro, que pode penetrar no metal caso se tenha as condições necessárias para tal.

II.1.4. Grau de Recobrimento de Hidrogênio na Superfície

Determinado pela densidade de corrente da reação de Heyrovsky e pela velocidade da reação de Tafel, o grau de recobrimento (adsorção) da superfície pelo hidrogênio é uma medida que expressa a fração da superfície ocupada por uma camada monoatômica de hidrogênio. Pode também ser medida em mol/cm^2 [8] e tem como simbologia θ_H .

Na medida de θ_H é considerada também a existência de íons ou moléculas que competem com o hidrogênio na adsorção à superfície [8].

Sendo assim, o grau de recobrimento de hidrogênio de uma superfície é estabelecido pelo equilíbrio das reações parciais e a adsorção competitiva. Existem também outras variáveis na determinação do θ_H como composição química do eletrólito, temperatura, pressão parcial de H e a intensidade de agitação do meio [8].

Conforme sugere JAMBO [1], seguem alguns fatores e sua influência no grau de recobrimento de hidrogênio na superfície:

- A presença de cloretos no meio diminui a adsorção de hidrogênio pelo ferro.

- Presença de H_2S catalisa a adsorção e permeação de maneira dependente da concentração.

- Dissolução de gases no eletrólito influencia a adsorção. A presença de CO_2 aumenta o grau de recobrimento enquanto a presença de O_2 diminui, provavelmente pela reação deste com o hidrogênio adsorvido formando água.

- Aumento de intensidade de agitação do eletrólito diminui o θ_H , pois diminui a concentração de H_2 no entorno do eletrodo.

- Maiores pressões parciais de H_2 aumentam o θ_H por inibir a reação de Tafel.

Ainda de acordo com JAMBO [1], o conhecimento do mecanismo de recobrimento de hidrogênio em uma superfície metálica e das variáveis que o governam é de extrema importância, pois o θ_H tem influência direta na atividade do hidrogênio imediatamente abaixo da superfície e, desta maneira, atua diretamente nas correntes de permeação de hidrogênio, em estado estacionário de difusão, na membrana.

II.1.5. Mecanismos de Difusão do Hidrogênio

O hidrogênio tem uma grande mobilidade em metais. A temperatura ambiente, sua mobilidade é muitas ordens de grandeza acima de qualquer outro átomo dissolvido em interstícios dos metais [9]. Um dos fatores desta grande mobilidade é seu tamanho atômico muito pequeno, 0,25 a 0,54 Å em ligações covalentes, 10^{-4} Å na forma protônica e 1,6 Å de raio iônico quando H^- .

As taxas de difusão do H em metais, como no vanádio, por exemplo, (2×10^{12} saltos por segundo em temperatura ambiente), chegam a exceder de 15 a 20 ordens de grandeza a difusividade de outros átomos como o oxigênio ou nitrogênio no mesmo metal [10]. Uma das causas dessa alta taxa de difusão é a energia de ativação de difusão do H muito baixa (0,05 eV para o H difundido no vanádio, por exemplo) [10].

A difusão do H ocorre mesmo em baixas temperaturas. VOLKL *et al* [10], citam casos de mobilidade de H no paládio em temperaturas de 1 K e de 11 K para o tântalo.

A Figura II.3 mostra uma comparação do coeficiente de difusão D do hidrogênio, do oxigênio e do nitrogênio no nióbio e do carbono no ferro α [10].

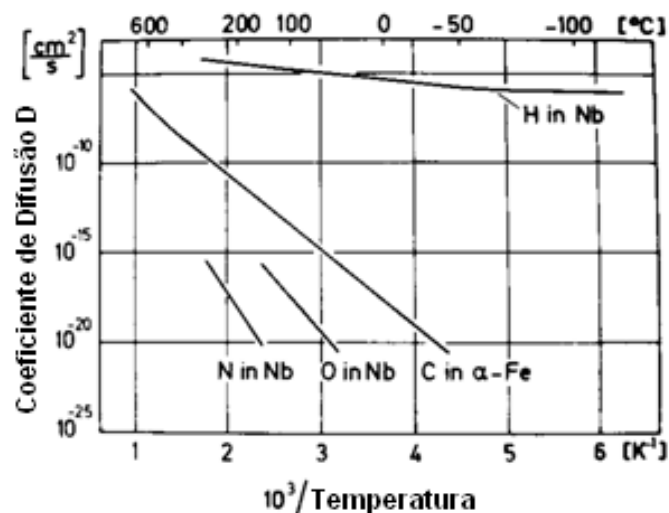


Figura II.3 – Comparação do coeficiente de difusão D para o H, O e N no Nb e para o C no Fe- α . Adaptado de [10].

VOLKL e ALEFED [10] compilaram diversos valores de coeficientes de difusão de hidrogênio em alguns sistemas metal-H amplamente estudados, como o Pd-H, Ni-H e Fe-H, de estudos de diversos autores. Várias técnicas de medição de difusão de hidrogênio foram analisadas, como Ressonância Magnética Nuclear, Espalhamento de Nêutrons Quasielástico e Efeito Mossbauer e suas propriedades termodinâmicas foram consideradas na compilação dos dados experimentais.

Primeiramente são apresentados valores absolutos do coeficiente de difusão em baixas concentrações de hidrogênio. VOLK e ALEFED [10] apresentam, então, dados para o coeficiente de difusão do hidrogênio no níquel, conforme mostra a Figura II.4. Cada marca na legenda representa dados experimentais de um autor diferente. A consistência dos dados, segundo o autor, parece razoável, sobretudo acima de 100°C, onde a dispersão dos dados diminui.

Na Figura II.5, temos os coeficientes de difusão do H no ferro α . Em contraste com a Figura II.4, os dados experimentais para o ferro mostram uma enorme dispersão de dados, o que é insatisfatório [10]. Apenas acima da temperatura de 250°C a dispersão de dados diminui a aproximadamente uma ordem de grandeza. Segundo os autores [10], existem várias possibilidades para a grande dispersão de valores, entre elas efeitos de superfície, aprisionamento de H (a ser comentado no item II.1.6 deste trabalho), recombinação em H_2 e outros fatores. Porém os mais significativos são os efeitos de superfície e aprisionamento de H [10].

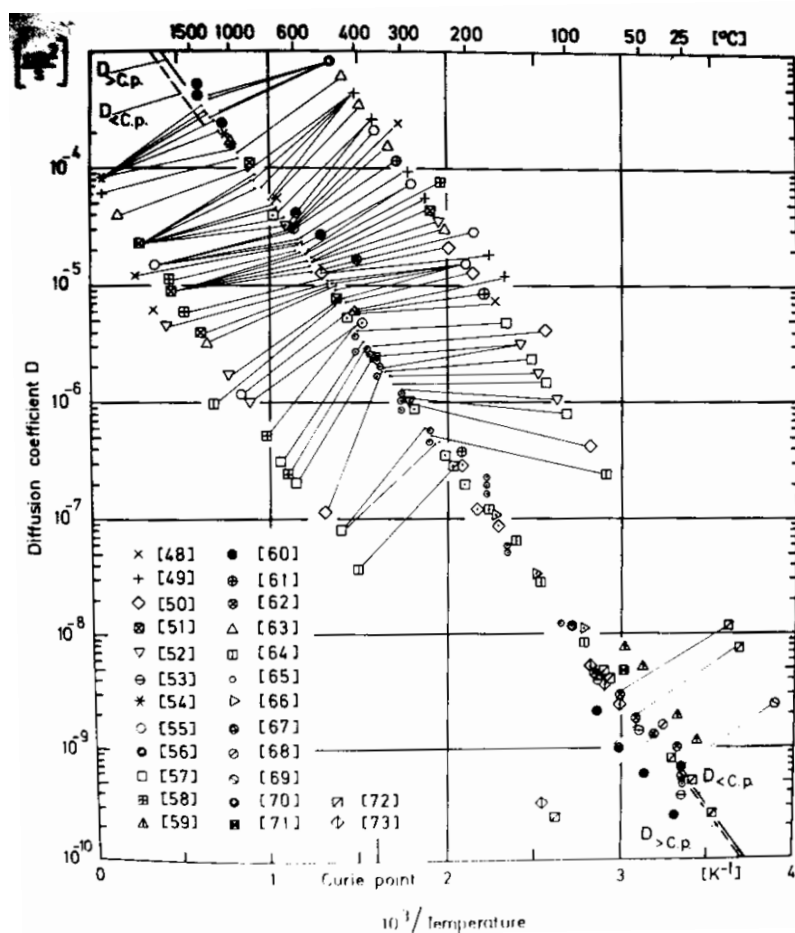


Figura II.4 – Coeficientes de difusão do H no Ni. (Os números das legendas são as citações bibliográficas dos autores) [10].

Para VOLKL e ALEFELD [10], considerando um valor de $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ na temperatura ambiente, a linha indicada por D_2 da Figura II.5 representa melhor a tendência de valores de coeficiente de difusão para o ferro α . Sendo assim, os valores de difusão absoluta e energia de ativação são respectivamente:

$$D_0 = 7,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

$$U = 0,105 \text{ eV}$$

Todavia, alguns outros autores citados por VOLKL e ALEFELD [10] indicam valores maiores para a difusão absoluta e menores para a energia de ativação.

VOLKL e ALEFELD [10] ainda demonstram a dependência de D da concentração de hidrogênio. Medições diferentes demonstram que em altas concentrações de H, o coeficiente de difusão D varia para diversos sistemas metal-H. Dessa maneira, os autores ainda afirmam que, por causa do comportamento não-clássico da difusão do hidrogênio em diversos sistemas metal-H em uma faixa de temperatura

grande, não é possível afirmar que o coeficiente de difusão do H obedeça a relação de Arrhenius em toda a faixa de temperatura. Em diversos pontos há quebra desta relação com a temperatura.

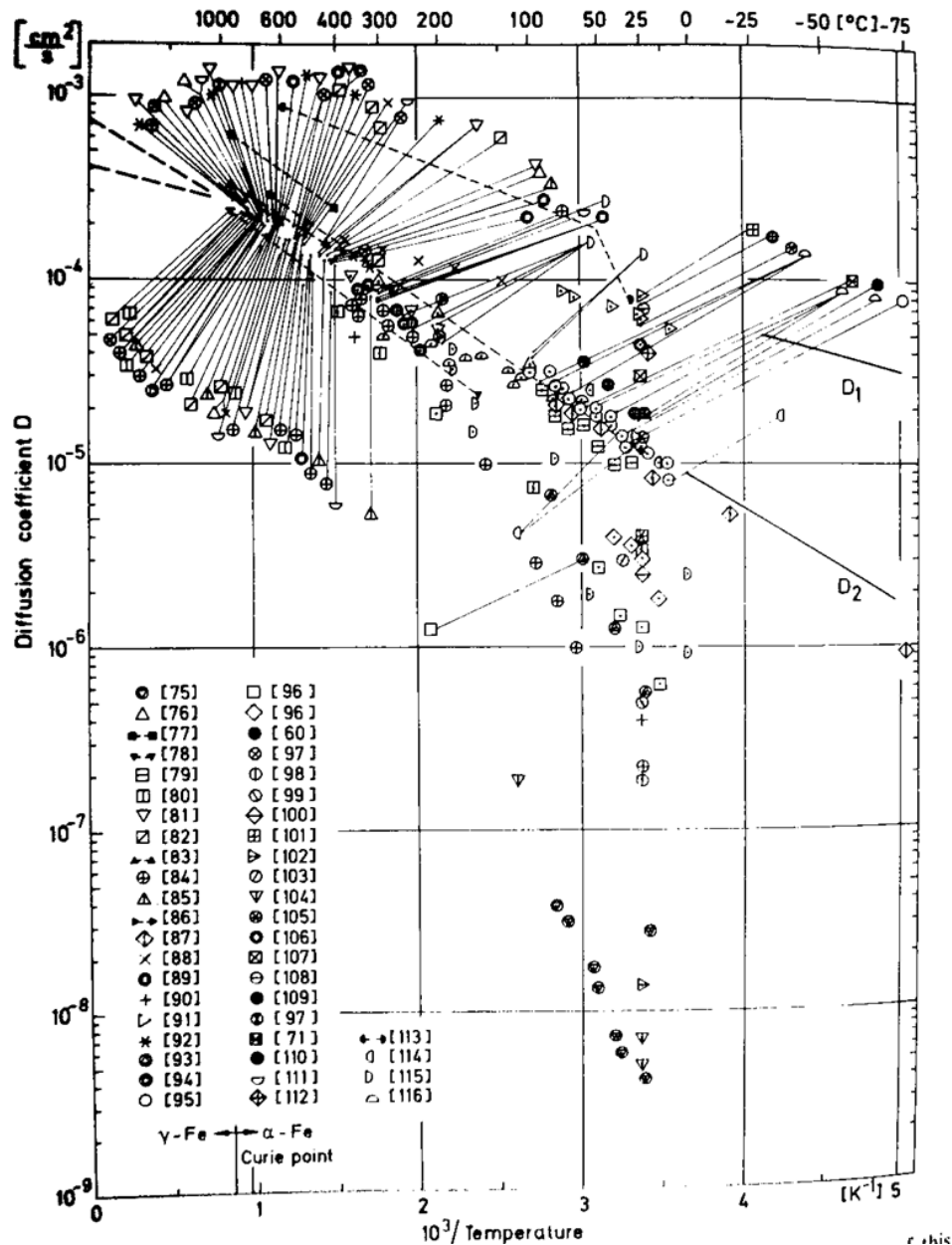


Figura II.5 – Coeficiente de difusão do H no Fe- α . (Os números das legendas são as citações bibliográficas dos autores) [10].

VOLKL e ALEFELD [10], fizeram uma compilação de dados de coeficientes de difusão para metais com diferentes estruturas cristalinas, afirmando que menores valores de energia de ativação e maiores valores de coeficientes de difusão são encontrados para os metais com estruturas menos compactas, como CCC, em relação às

mais compactas como CFC. Isso é demonstrado na Figura II.6, que apresenta os coeficientes de difusão para o paládio e o cobre (estruturas CFC) e para a liga $\text{Pd}_{0,47}\text{Cu}_{0,53}$ tanto para sua estrutura CFC (temperada) e CCC.

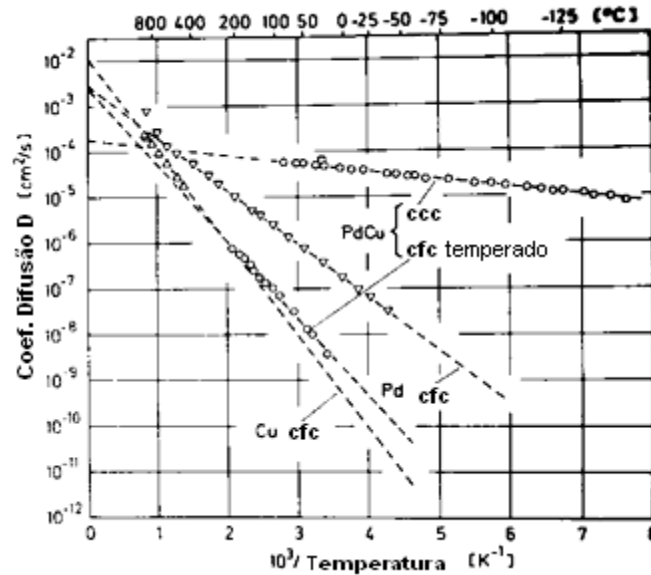


Figura II.6 – Coeficientes de difusão D para o Pd, Cu, $\text{Pd}_{0,47}\text{Cu}_{0,53}$ (CCC) e $\text{Pd}_{0,47}\text{Cu}_{0,53}$ (CFC). Adaptado de [10]

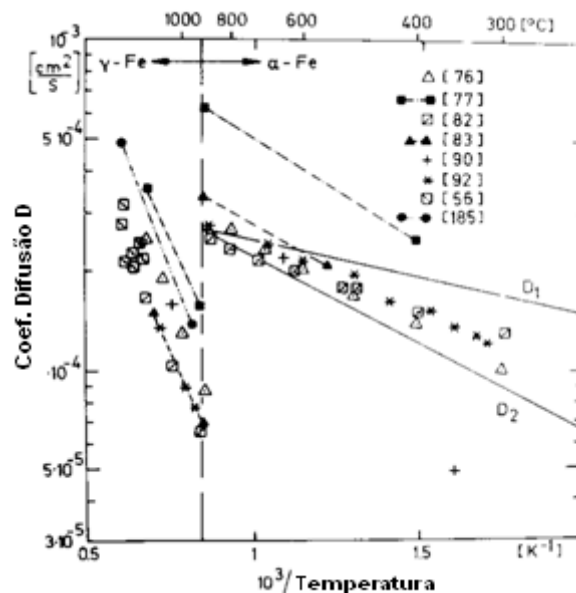


Figura II.7 – Coeficientes de difusão do H em Fe- α e Fe- γ [10]

Outro exemplo de dependência da difusão de hidrogênio para com a estrutura do metal está representado na Figura II.7, que mostra a transição α - γ do ferro. Neste

caso é possível também atribuir maiores coeficientes de difusão e menores energias de ativação às estruturas menos compactas ($U_{\text{Fe-}\alpha}$ entre 0,05 e 0,1 eV e $U_{\text{Fe-}\gamma} \approx 0,5$ eV) [10].

II.1.6. Aprisionamento de Hidrogênio – “Armadilhas”

Extrapolando os valores do coeficiente de difusão do H no ferro para temperaturas altas, acima de 250°C, para a temperatura ambiente, teremos valores mais altos do que os obtidos experimentalmente a esta temperatura. Essa diferença pode ser explicada pelo aprisionamento do H em alguns locais específicos do metal, chamados de “armadilhas”.

Uma solução sólida metal-H totalmente aleatória, que seria um caso ideal, só ocorreria se o metal fosse monocristalino e livre de defeitos. Porém um sólido real contém defeitos e discordâncias que podem reter o hidrogênio, formando locais com maior concentração em relação à rede cristalina do metal [11], alterando as propriedades mecânicas do metal.

Contornos de grão, discordâncias, inclusões e lacunas são exemplos de aprisionadores de hidrogênio.

As armadilhas de hidrogênio funcionam como um poço de energia, ou seja, a energia potencial é menor, favorecendo a “captura” do átomo de hidrogênio que se difunde pelo metal [12]. Na Figura II.8, podemos ver as energias de ativação das armadilhas e os saltos energéticos necessários para desprender o hidrogênio.

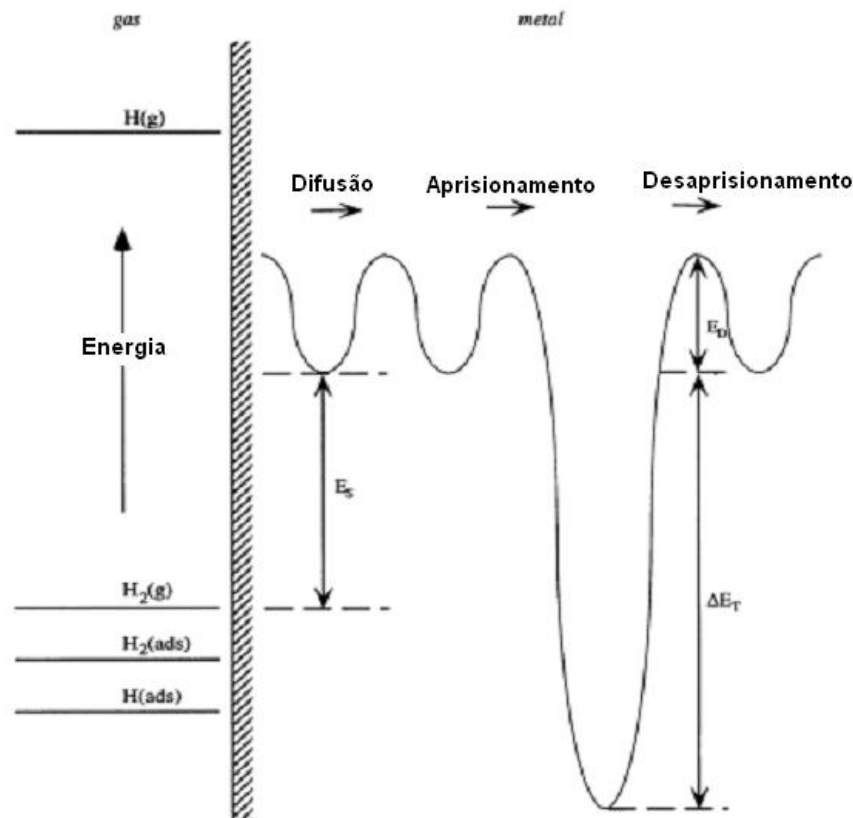


Figura II.8 – Figura esquemática das relações de energia da difusão e aprisionamento de H em um sistema metal-H. Adaptado de [12]

Em um sistema metal-H onde haja diversos tipos de armadilha, é possível classificá-las de acordo com esta energia de ativação do aprisionamento de hidrogênio de duas formas:

- armadilhas reversíveis: baixa energia de ativação para retirar o hidrogênio da armadilha, portanto, tempo de residência baixo do hidrogênio.
- armadilhas irreversíveis: alta energia de ativação para retirar o hidrogênio da armadilha e muito pequena taxa de liberação do H.

Segundo JAMBO *et al.* [8], são exemplos de armadilhas irreversíveis: interface entre a matriz do ferro e partículas de carbonetos e sulfetos (0,8 a 0,98 eV) e elementos dissolvidos como oxigênio, estrôncio, cálcio e potássio (0,71 a 1,34 eV). São reversíveis: as discordâncias (0,25 a 0,31 eV), contornos de grão (0,27 eV) e átomos substitucionais como níquel (0,083 eV), cromo (0,10 eV) e outros. Nota-se que os valores, mesmo que aproximados, das armadilhas reversíveis são menores que as irreversíveis.

Como o aprisionamento do hidrogênio está diretamente ligado à difusão medida em um metal, os coeficientes de difusão real e de difusão aparente devem ter valores diferentes para um metal onde haja certo número de armadilhas.

Um importante passo foi dado por MC’NABB e FOSTER [13] na resolução de equações de difusão em metais envolvendo armadilhas. Eles desenvolveram equações que relacionam o coeficiente de difusão D intrínseco às armadilhas, resultando em um coeficiente de difusão aparente D_{ap} , conforme Eq. II.9.

$$D_{ap} = D(1 + Nk/p)^{-1} \quad \text{Eq. II.9}$$

Onde N é a densidade de armadilhas, k e p são parâmetros de captura e liberação de hidrogênio. Porém este sistema é aplicável a sistemas contendo armadilhas com apenas uma energia de ativação.

De toda maneira, pode-se afirmar que, quanto maior a quantidade de aprisionadores de hidrogênio no material, menor será sua facilidade de difusão.

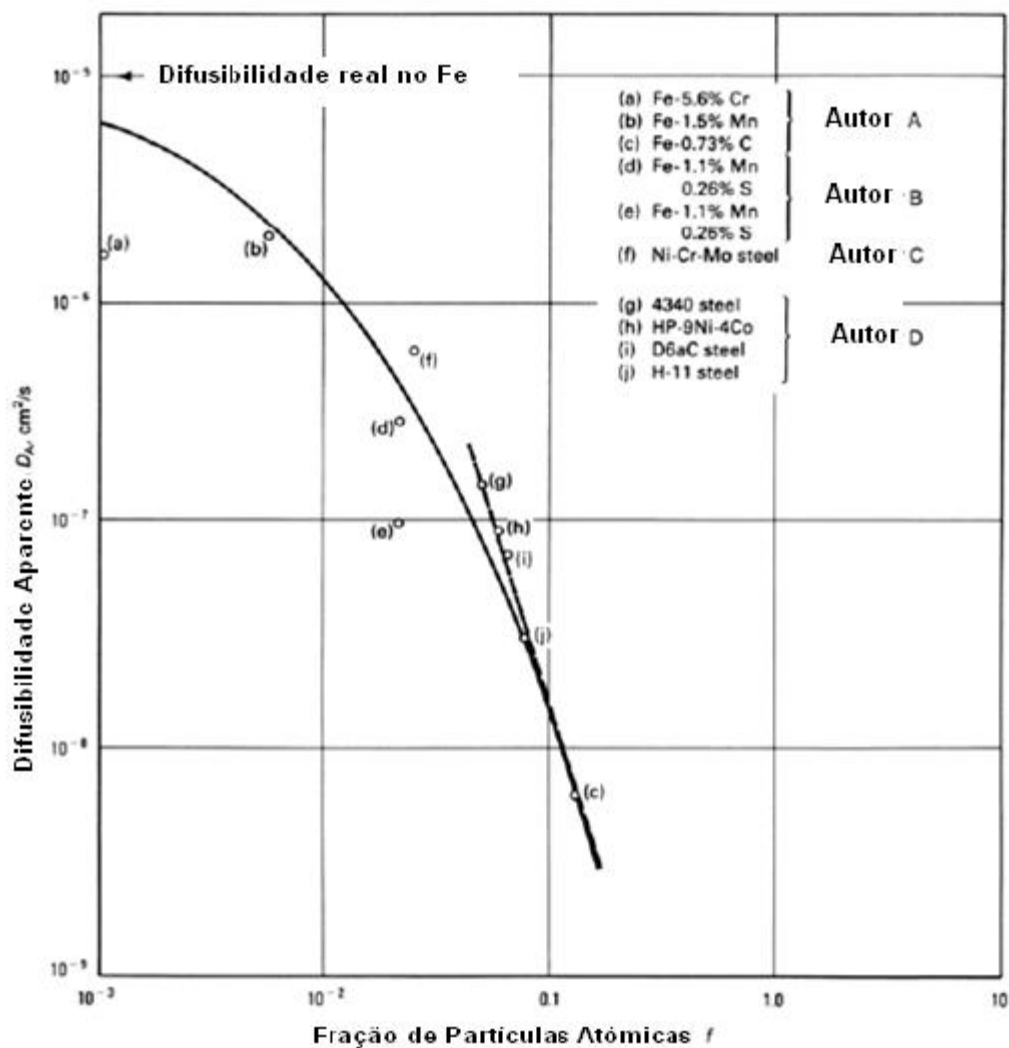


Figura II.9 – Diminuição da difusibilidade do hidrogênio em aços em função do aumento de partículas precipitadas [14] matriz cristalina da liga, assim como mostra a Figura II.9 Adaptado de [14].

II.1.7. Relações entre Coeficiente de Difusão, Permeabilidade e Solubilidade

Experimentalmente, utilizando-se técnicas eletroquímicas como as de DEVANATHAN *et al.* [3], como exemplificado no item II.4.3.1, é possível obter curvas de permeação de hidrogênio, dadas por uma corrente elétrica medida no decorrer do tempo. Essa corrente é proporcional ao fluxo de hidrogênio permeado através do corpo de prova, calculado pela lei de Faraday. Com os dados de fluxo de permeação de hidrogênio, é possível calcular a permeabilidade P do hidrogênio.

Através das dimensões do corpo de prova e da aplicação da segunda lei de Fick, com as devidas condições de contorno, é possível calcular o coeficiente de difusão aparente D_{ap} do material estudado.

Ainda, sabendo que a permeabilidade P é produto do coeficiente de difusão aparente D_{ap} e da solubilidade S , pode-se definir a solubilidade do material ao hidrogênio.

A Tabela II.1 a seguir mostram alguns valores de coeficiente de difusão aparente, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio em alguns metais, obtidos na literatura.

Material (microestrutura)	P_{∞} (mol H m⁻¹ s⁻¹)	D_{ap} (m² s⁻¹)	S (mol H m⁻³)	Referência
Paládio	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-11}$	310	Miranda, P.E.V <i>apud</i> [15]
Níquel	$5 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{-14}$	113	Miranda, P.E.V <i>apud</i> [15]
Aço X-65 (perlita em matriz ferrita)	$1,92 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	1,28	[16]
Aço X-70 (martensita em matriz ferrita)	$1,47 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$	3,97	Zampronio, M.A. <i>et al.</i> <i>apud</i> [16]
Aço Baixo Carbono (perlita nos contornos de grãos de ferrita)	$9 \cdot 10^{-11}$	$6,75 \cdot 10^{-10}$	0,13	Bott, A.H. <i>et al.</i> <i>apud</i> [16]
Aço Alto Carbono (perlita + Fe₃C)	$2,078 \cdot 10^{-9}$	$1,37 \cdot 10^{-9}$	1,52	Jeng, H.W. <i>et al.</i> <i>apud</i> [16]

Tabela II.1 – Dados de permeabilidade em regime permanente P_{∞} , difusibilidade aparente D_{ap} e solubilidade S .

II.1.8. Interação entre Hidrogênio e Estados Eletrônicos de Metais

Baseado na teoria de bandas de energia, SWITENDICK [17] estudou a influência do hidrogênio nos estados eletrônicos de metais, quando da sua difusão, por meio da diferença entre as propriedades eletrônicas de metais e de sistemas metal-H diversos.

Em cálculos teóricos, SWITENDICK [17] analisou diversas ligas influenciadas pelo hidrogênio, dentre elas o paládio e Pd-H. A Figura II.10 mostra as diferenças entre a densidade de estados eletrônicos para o paládio e para o sistema Pd-H.

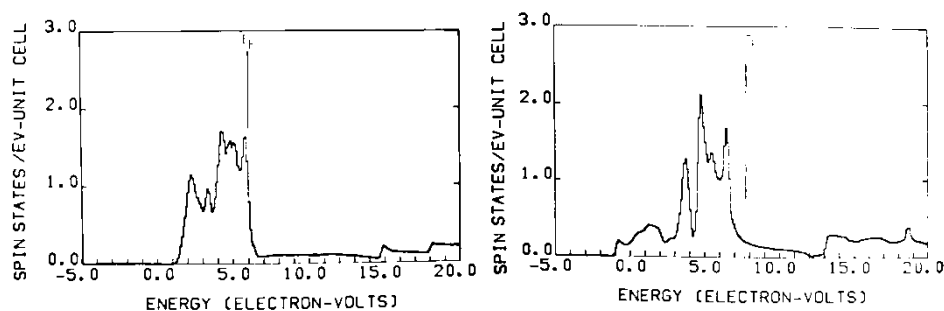


Figura II.10 – O gráfico à esquerda mostra a densidade de estados eletrônicos de um spin para o Paládio. O gráfico à direita mostra a densidade de estados eletrônicos de um spin para PdH estequiométrico. Ambos foram obtidos via modelamento teórica pelo autor [17].

No estudo apresentado por SWITENDICK [17], varias outras ligas são analisadas. Os resultados obtidos pelo modelamento teórico foram também confirmados através de observações em estudos de fotoemissão e outras técnicas de espectroscopia.

Desta maneira, SWITENDICK [17] conclui que o hidrogênio tem uma forte influência nos estados eletrônicos de ligas e metais submetidos à sua presença na rede cristalina.

BENNETT *et al.* [18] desenvolveram um modelo teórico de junções bimetálicas baseado em potenciais de contato. O potencial de contato é uma diferença de potencial elétrico que aparece quando dois condutores dissimilares entram em contato físico. Segundo seu modelo, a diferença de energia dos portadores de carga gera um fluxo de elétrons de um material para outro até que os níveis eletrônicos de Fermi sejam equalizados.

Como o modelo de potencial de contato desenvolvido por BENNETT *et al.* [18] depende da densidade de estados eletrônicos e dos níveis de Fermi dos materiais empregados na junção, é possível supor que as variações na distribuição das densidades de estado geradas pelo hidrogênio, conforme demonstra SWITENDICK [17], também influenciam no potencial de contato de uma junção bimetálica.

A temperatura tem grande influência no potencial de contato de dois condutores dissimilares, causando o chamando efeito Seebeck, ou efeito termoelétrico [19], principio básico de funcionamento de termopares, muito utilizados em medição de temperatura. BARANOWSKY [20] estudou o efeito termoelétrico de alguns materiais separadamente e sua influência pelo hidrogênio difundido, sob altas pressões de H_2 . O

autor conclui que o hidrogênio difundido no material por consequência das altas pressões, da ordem de 10^3 bar, pode mudar o comportamento do material quanto ao seu efeito termoelétrico.

Ainda, COUTINHO [4] estudou os efeitos do hidrogênio em ligas amorfas, através de medição por efeito Hall, com o objetivo de detecção de hidrogênio, concluindo que este método pode ser uma alternativa viável para caracterização do comportamento do hidrogênio nestes tipos de liga.

II.2. Mecanismos do dano pelo Hidrogênio

II.2.1. Introdução

O mecanismo de funcionamento do dano causado pelo hidrogênio se apresenta de forma muito complexa. Para alguns metais e algumas situações, existem teorias que parecem elucidar com eficiência o processo de fragilização, como no caso de metais com tendência a formar hidretos ou em aços austeníticos. Porém, para outros casos de fragilização existem algumas teorias que se adaptam ou não a cada caso e divergem entre si.

Portanto, não há uma teoria unificada para explicar o mecanismo de ação do hidrogênio em metais de maneira geral.

Em seu trabalho, LYNCH [5] faz uma revisão dos principais mecanismos de dano pelo hidrogênio, cada qual com sua base teórica e suporte experimental, bem como as controvérsias destes mecanismos. O autor separa as teorias atuais em quatro grandes grupos principais: i) fragilização pela formação de hidretos do metal (discutida apenas brevemente em seu trabalho); ii) fragilização pela plasticidade localizada assistida pelo hidrogênio (HELP¹); iii) fragilização pela descoesão assistida pelo hidrogênio (HEDE²); iv) fragilização pela emissão de discordâncias induzida pela adsorção (AIDE³).

Existem ainda outras teorias que merecem ser citadas e que representam alguns casos específicos, como a formação de martensita em aços austeníticos ou ainda a teoria da pressão interna, por exemplo.

¹ HELP – Sigla em inglês para *hydrogen enhanced localized plasticity*

² HEDE – Sigla em inglês para *hydrogen enhanced decohesion*

³ AIDE – Sigla em inglês para *adsorption-induced dislocation emission*

II.2.2. Fragilização do Metal pela Formação de Hidretos

Alguns metais têm a tendência de formar hidretos, quando as condições são termodinamicamente favoráveis a tal. Alguns exemplos são o paládio, o nióbio, o tântalo, o zircônio e o titânio. Os primeiros estudos de um mecanismo de formação de hidreto datam de 1969, com o trabalho de WESTLAKE *apud* LYNCH [5], e hoje é amplamente aceito como mecanismos de fragilização daqueles metais citados em condições adequadas [5].

Os hidretos são diretamente observados nas pontas das trincas de amostras destes metais submetidos a cargas de hidrogênio [5].

A solubilidade do hidrogênio no metal, mais especificamente em fases do metal, está diretamente ligada à formação de hidretos. Tensões mecânicas também favorecem a formação de hidretos do metal [1], pois atuam diretamente na solubilidade do hidrogênio. Sendo assim, a ponta de uma trinca é termodinamicamente favorável à formação de hidretos.

O crescimento de trinca pela formação de hidretos do metal ocorre por uma repetição de uma seqüência de: i) difusão de hidrogênio para uma zona de alta tensão triaxial (a ponta de uma trinca é uma região que concentra altas tensões); ii) formação de uma fase de hidreto do metal na ponta da trinca, devido às condições de solubilidade do H e de tensão, a qual possui grande fragilidade; iii) clivagem da fase hidreto quando esta atinge um tamanho crítico; iv) Propagação da trinca até a interface da fase hidreto com a matriz do metal. Esse processo ocorre repetidamente e a trinca se propaga conforme ocorre este ciclo demonstrado esquematicamente na Figura II.11 [5].

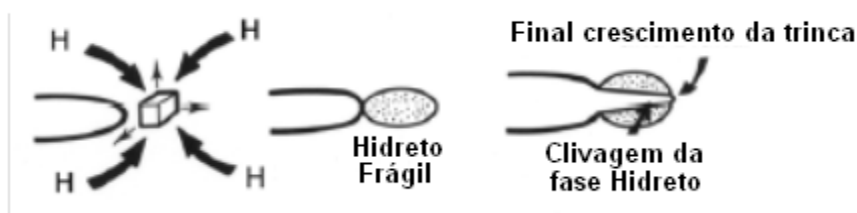


Figura II.11 – Esquema do crescimento de trinca subcrítico pela formação de hidretos na ponta da trinca. Adaptado de [5].

Ainda de acordo com LYNCH [5], a formação de hidretos ocorre somente em regimes de temperatura e tensão adequados à estabilidade do hidreto e à difusão do H até as regiões de tensão elevada. Razão pela qual a formação de hidretos é pouco

considerada como mecanismo de fragilização em aços e ferro, pois o hidreto de ferro é altamente instável [1].

II.2.3. Fragilização pela Decoção Assistida pelo Hidrogênio

Os primeiros estudos da decoção datam de 1926, por Pfeil, que propôs que o hidrogênio diminui a coesão dos planos de clivagem [5], seguido por Troiano, ORIANI [21] e outros que contribuíram para a criação de uma base teórica sobre a decoção [5].

De acordo com LYNCH [5], Troiano foi pioneiro em estudos sobre o enfraquecimento das ligações atômicas pela transferência de cargas eletrônicas do hidrogênio. Em 1972, ORIANI [21] apresentou uma teoria sobre o mecanismo de decoção baseado nos princípios de Troiano.

A teoria sobre a decoção se baseia na diminuição de forças coesivas entre os átomos do metal na ponta de uma trinca ou no seu entorno. Basicamente esse enfraquecimento acontece quando elétrons, devido à presença de hidrogênio, são cedidos aos átomos do metal, aumentando as forças repulsivas entre estes [1].

O mecanismo de decoção pela presença de hidrogênio acontece preferencialmente em alguns locais específicos da estrutura cristalina do metal, na ponta de uma trinca [5]:

- exatamente nos átomos da ponta da trinca ou a uma distância atômica muito pequena;
- a alguns nanômetros à frente da ponta da trinca, onde possíveis deslocamentos da rede cristalina resultam em tensões mais elevadas;
- na interface da matriz cristalina do metal e um defeito perto da ponta da trinca;
- alguns locais específicos do contorno de grão perto da ponta da trinca;

A Figura II.12 mostra o papel do hidrogênio em alguns casos de decoção atômica.

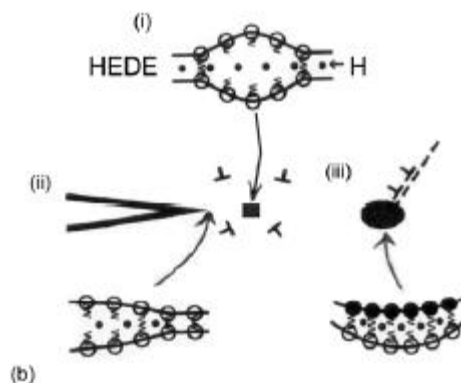


Figura II.12 – Mecanismo de decoesão atômica causada por: i) hidrogênio na matriz do metal; ii) hidrogênio adsorvido na ponta da trinca; iii) hidrogênio em uma interface de um defeito e a matriz do metal. Retirado de [5]

Segundo as conclusões de LYNCH [5], o mecanismo de decoesão provavelmente predomina quando ocorrem fraturas frágeis e intergranulares e também quando se encontra mais altas concentrações de hidrogênio e impurezas nos contornos de grão.

Casos de fragilização com baixas concentrações de hidrogênio, casos de reversibilidade com a desgaseificação e avanços de trincas estacionárias provocadas por aumento de pressão de hidrogênio molecular a uma carga constante são mais bem explicados pelo modelo da decoesão, segundo JAMBO [1].

II.2.4. Fragilização pela Plasticidade Localizada Assistida pelo Hidrogênio

BEACHEM *apud* LYNCH [5] sugeriu em 1972 que o hidrogênio dissolvido no metal facilitava a movimentação de discordâncias, sobretudo de deslocamentos da matriz cristalina do metal, perto da ponta de uma trinca, o que leva à coalescência de microvazios e fratura localizada.

Mais tarde, LYNCH [5], através de fractografias de alta resolução, propôs que o hidrogênio adsorvido na ponta da trinca provocava este fenômeno, mais do que o hidrogênio dissolvido. O autor sugeriu que o H adsorvido enfraquecia as ligações atômicas do metal na ponta da trinca e isso facilitava a movimentação das discordâncias, levando à coalescência de microvazios na ponta da trinca.

O mecanismo de fragilização do metal pela plasticidade localizada assistida pelo hidrogênio, ou HELP em inglês, pode ser considerado uma plasticidade localizada

devido ao hidrogênio dissolvido, em forma de atmosferas de H, em torno de discordâncias móveis, como o deslocamento da rede cristalina, em um volume do metal à frente da ponta da trinca [5].

Em casos em que o hidrogênio tem taxas de difusão razoáveis no metal, as atmosferas de H se configuram de acordo com o campo de tensões elásticas. Desta maneira, a energia elástica total é minimizada quando as discordâncias móveis (deslocamentos da rede cristalina) encontram obstáculos como átomos dissolvidos, por exemplo [5]. Assim, a resistência à movimentação das discordâncias móveis diminui e sua velocidade aumenta quando da presença de hidrogênio. A Figura II.13 mostra esquematicamente este mecanismo.



Figura II.13 – Desenho esquemático do mecanismo de fragilização pela plasticidade localizada assistida pelo hidrogênio, ou HEDE.

Adaptado de [5]

LYNCH [5] assume que, desde que a concentração de hidrogênio esteja localizada perto da ponta de uma trinca, as deformações são facilitadas neste local pela presença do H. Assim, o crescimento da trinca acontece, segundo o autor, por uma coalescência “mais localizada” do que em ambientes sem a presença de hidrogênio.

Sendo assim, este mecanismo pode apresentar tanto trincas trans como intergranulares com formação de *dimples* menores na superfície de fratura do que em ambientes inertes [5]. Porém, algumas observações feitas nestas fraturas não estão ainda bem esclarecidas.

II.2.5. Fragilização pela Emissão de Discordâncias Induzida pela Adsorção

Mecanismo de fragilização proposto por LYNCH [5] há vinte anos, a emissão de discordâncias induzida pela adsorção, ou AIDE em inglês, se baseia no

enfraquecimento das ligações interatômicas do metal, assim como o HEDE, porém com crescimento de trinca ocorrendo por escorregamento localizado na ponta desta. Desta forma, a “emissão” de discordâncias móveis pela ponta da trinca é facilitada [5].

Em casos de crescimento de trinca dúctil em meios inertes, ocorre nucleação de discordâncias móveis em fontes na zona plástica à frente da ponta da trinca, porém, a “emissão” (movimentação das discordâncias a partir de sua fonte), ocorre com baixa ou nenhuma frequência. Sendo assim, poucas discordâncias móveis interceptarão a ponta da trinca para favorecer seu crescimento [5].

LYNCH [5] propõe que o hidrogênio adsorvido no entorno da trinca promove maior “emissão” das discordâncias de suas fontes para a ponta da trinca, desta maneira, o crescimento de trincas é maior, tanto no avanço como na abertura da trinca. Assim, a coalescência da ponta da trinca com vazios da zona plástica necessita de menores deformações para acontecer. A Figura II.14 demonstra o crescimento de uma trinca dúctil e a ação do hidrogênio adsorvido no crescimento da trinca.

Segundo o autor [5], o crescimento de trinca por este mecanismo pode acontecer de maneira transgranular ou intergranular.

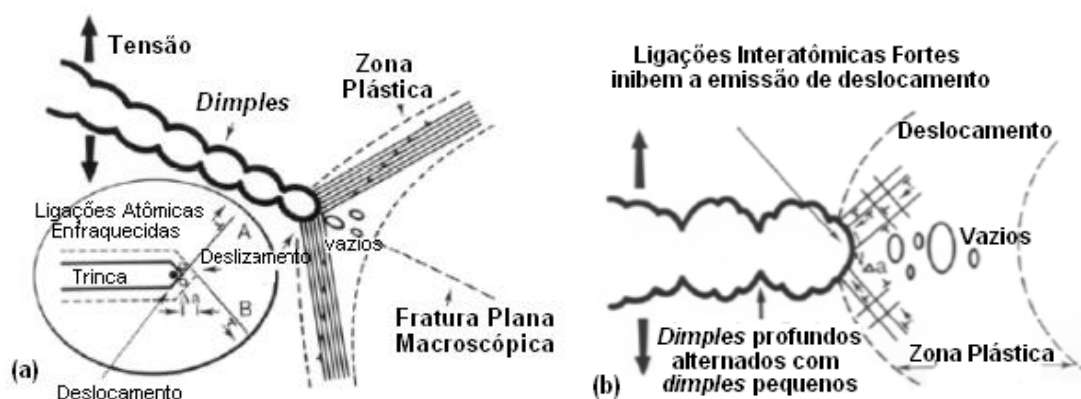


Figura II.14 – Figura esquemática do a) mecanismo de fragilização pela emissão de discordâncias induzida pela adsorção, mostrando um crescimento de trinca transgranular e coalescência da ponta da trinca com os vazios da zona plástica, e b) o crescimento de uma trinca dúctil. Adaptado de [5].

LYNCH [5] se baseia em alguns fatores para dar apoio à sua teoria, como a tendência de haver altas concentrações de hidrogênio adsorvido nas superfícies, em observações que evidenciam os efeitos dessa adsorção do hidrogênio na estrutura e nas ligações de superfície e ainda observações experimentais e cálculos teóricos.

O autor [5] conclui que, provavelmente, este mecanismo de fragilização pelo hidrogênio predomina em fraturas por clivagem onde não se observa formação de hidretos, como no caso do Fe, Ni, Al e suas ligas. Também se pode atribuir a este mecanismo fraturas transgranulares e intergranulares que apresentam *dimples* encontradas em aços [5].

II.2.6. Outras Teorias

II.2.6.1. Teoria da Pressão Interna

Este é o modelo mais difundido e antigo sobre o tema. A teoria da pressão atribui a fragilização à difusão do hidrogênio atômico no retículo cristalino do material, acumulando-se em vazios ou outros defeitos internos. Com a saturação de átomos de hidrogênio, estes se combinam para formar o hidrogênio molecular, conforme equação 2.1. Com o crescimento da concentração de H_2 nas descontinuidades, cria-se uma alta pressão interna que causa o aparecimento e crescimento de trincas, levando à falha [22].

Esta teoria é bem aceita e serve como base para os casos onde a fugacidade do hidrogênio é alta, ou ainda onde a pressão de hidrogênio é também elevada. Porém não explica alguns casos de fragilização sob baixa pressão parcial de hidrogênio. Ou seja, é um modelo que explica a fragilização como sendo dependente da pressão parcial de hidrogênio.

II.2.6.2. Formação de Outros Compostos

Um segundo caso de formação de outros compostos, que não hidretos, é o chamado ataque por hidrogênio. É um fenômeno bem compreendido em relação aos outros fenômenos já citados, porém se trata de um modo específico de fragilização que ocorre em aços a altas temperaturas.

Em temperaturas elevadas, o hidrogênio atômico difundido no aço se combina com o carbono em solução sólida, esteja ele na superfície ou no interior do material, fazendo com que ocorra a descarbonetação da região e formando um hidrocarboneto, geralmente o CH_4 [14].

A descarbonetação e a formação de trincas são dependentes da temperatura e de pressão parcial de hidrogênio do meio. O CH_4 não pode se difundir ou sair do interior do material. Portanto sua formação acaba gerando tensões elevadas que podem

iniciar trincas e causar a ruptura do material em zonas de concentração deste composto que são geralmente os contornos de grão.

II.3. Danos Causados Pelo Hidrogênio

II.3.1. Empolamento por Hidrogênio (*Hydrogen Blistering* – HB)

O hidrogênio atômico proveniente do meio se difunde no material. Quanto sua concentração aumenta nos defeitos micro-estruturais como discordâncias, vazios ou partículas dissolvidas na rede cristalina, o H atômico se recombina formando o H_2 .

O hidrogênio molecular é muito grande para se difundir e causa no local um aumento de tensões devido à pressão muito alta. Isto forma o empolamento por hidrogênio no material, que são bolhas de gás na liga que podem levar à ruptura.

Este tipo de dano é mais recorrente em aços menos resistentes e em regra, observado em metais que foram submetidos a uma pressão parcial de hidrogênio elevada. Identifica-se pela observação de bolhas no material [14], como mostra a Figura II.15.

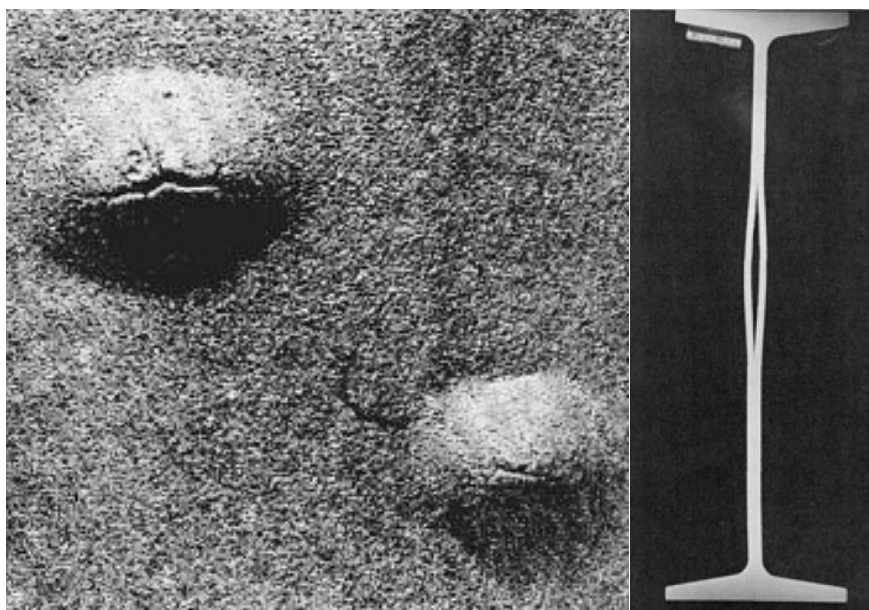


Figura II.15 – *Esquerda*: Empolamento por hidrogênio em chapa de aço de 9,5mm de espessura ASTM A 285 Gr C. 1 ano de serviço em vaso de refinaria. 1,5x [23]; *Direita*: Bolha de hidrogênio em alma de perfil estrutura. 0,3x [24].

II.3.2. Fissuração Induzida por Hidrogênio (HIC)

Evidenciando o fenômeno dos aprisionadores de hidrogênio, as trincas aparecem em descontinuidades do material onde as tensões são mais elevadas e onde também o hidrogênio molecular se acumula.

Neste caso, não há influência de tensões externas, apenas as tensões geradas nas descontinuidades. A Figura II.16 mostra a morfologia de uma liga submetida a trincas induzidas por hidrogênio.

Segundo JAMBO [1], este tipo de dano ocorre em estágios avançados de carregamento de hidrogênio ou ambientes muito corrosivos. Em alguns casos em que as inclusões estão próximas à superfície metálica, do lado do meio corrosivo ou em adiantado estágio de carregamento de hidrogênio, é possível se identificar marcas características de fissuração a olho nu. Tais marcas, conhecidas por “patas de cavalo” ou “marcas de ferradura”, são oriundas do afloramento dos trincamentos internos.



Figura II.16 – Fissuração Induzida por Hidrogênio em aço. [24]

II.3.3. Fissuração Induzida por Hidrogênio e Orientada por Tensão (SOHIC)

De menor ocorrência em relação aos outros, este dano é muito difícil de ser detectado e analisado. Trata-se de uma combinação de HB e HIC, onde a pressão exercida pelo hidrogênio molecular causa trincamentos que se interligam no sentido perpendicular ao das tensões aplicadas. Ou seja, este fenômeno leva ao trincamento de peças como chapas e perfis no sentido transversal, o que o torna mais crítico em relação

à integridade do material [1]. A Figura II.17 mostra um exemplo de ocorrência deste dano causado pelo hidrogênio.

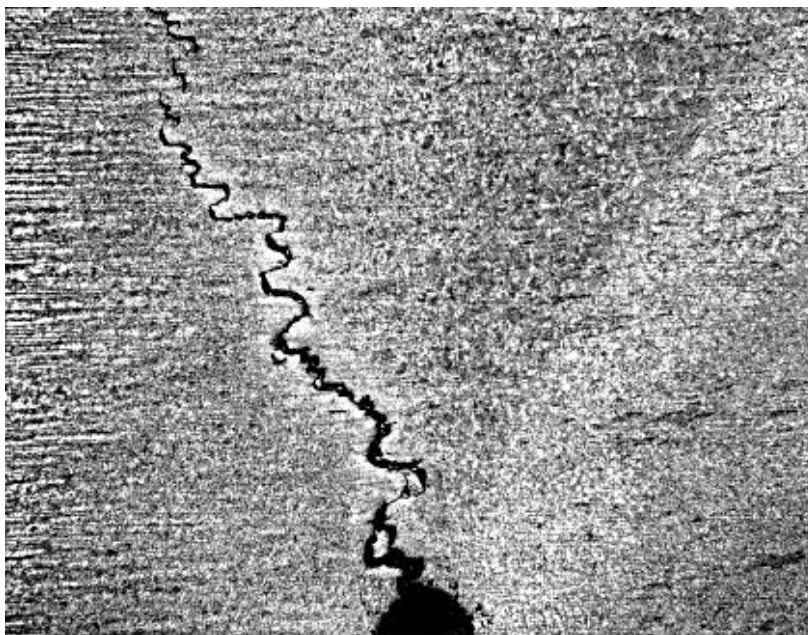


Figura II.17 – Trinca gerada por SOHIC em ZTA de solda em aço A516 Gr70, 50x. Autor desconhecido.

II.3.4. Sulfide Stress Cracking (SSC)

O H_2S , amplamente encontrado em refinarias e indústrias petroquímicas, é a principal causa deste tipo de falha. Chamado anteriormente como “veneno”, este composto gasoso aumenta a permanência H atômico no meio, aumentando assim a difusão destes no material em contato.

O H atômico vai se acumular em zonas com tensões residuais altas, e dificultar a deformação do material.

Ocorre principalmente nas zonas termicamente afetadas das soldas de componentes em contato com este tipo de meio [1].

A Figura II.18 mostra a morfologia da trinca por SSC.

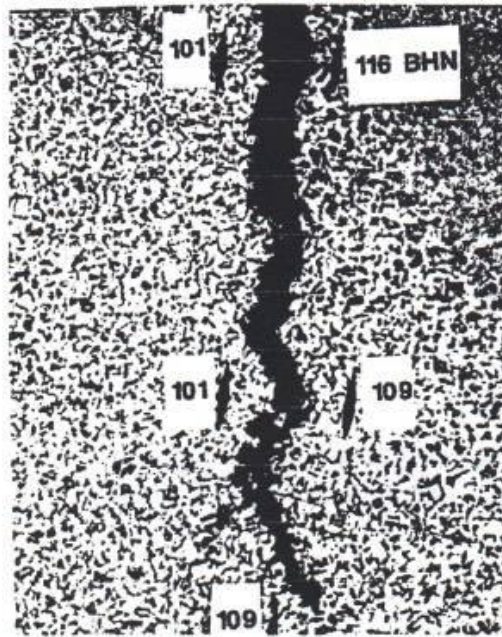


Figura II.18 – Trinca por SSC em junta soldada. Nota-se trincamento mesmo em zonas com baixa dureza (101BHN). [1]

II.4. Histórico das Tecnologias de Detecção de Permeação de Hidrogênio

De acordo com JAMBO *et al.* [8], a detecção de hidrogênio teve seus primeiros dispositivos desenvolvidos na década de 60. Com o crescente interesse pelo estudo da fragilização pelo hidrogênio ligado diretamente à indústria do petróleo, a aplicação de sensores viáveis para medições em campo se tornou uma necessidade.

Sendo assim, diversos dispositivos foram desenvolvidos recentemente para este fim. JAMBO [1] divide os dispositivos de medição de permeação de hidrogênio, utilizáveis em campo, em três grandes grupos:

- Sensores de Pressão
- Sensores à Vácuo
- Sensores Eletroquímicos

Com a demanda crescente em se desenvolver novas fontes alternativas de energia, o hidrogênio tem ganhado foco como sendo uma opção viável. Também para o desenvolvimento de geração de energia a partir do hidrogênio são necessários meios de detecção para diversos fins, como segurança e monitoramento. A partir dos anos 2000, alguns modelos de sensores de hidrogênio empregando outras tecnologias, como fibras óticas [25] ou células combustível, foram apresentados.

Este trabalho apresentara sucintamente alguns exemplos dos dispositivos de detecção empregados atualmente.

II.4.1. Sensores de Pressão

Sensores de pressão estão baseados em medir a pressão gerada por hidrogênio gasoso H_2 formado pela recombinação entre átomos de hidrogênio, quando estes átomos atravessam a superfície permeada pelo hidrogênio, ou as paredes de um tubo de reacional inserido no meio gerador de hidrogênio. Estes sensores podem ser de 2 tipos: sensores por inserção e sensores externos [2].

Tanto sensores de inserção quanto externos utilizam o mesmo princípio de funcionamento e podem variar em formas construtivas, como por exemplo, mecanismos de fixação ao material a ser ensaiado. Efeitos de temperatura, que podem variar a pressão medida, devem ser compensados na medição [8].

O sensor por inserção é feito de um tubo de aço-carbono (tubo reacional) de paredes finas que tem uma de suas extremidades fechada, enquanto a outra extremidade está conectada a um medidor de pressão, sendo este sensor inserido no meio gerador de hidrogênio. Na Figura II.19, é apresentado um sensor de pressão por inserção comum, o qual possui um medidor de pressão, tipicamente um manômetro, uma conexão, um corpo externo e um tubo reacional inserido no meio gerador de hidrogênio. Hidrogênio atômico (H^0) é formado por reações de corrosão na parede externa do tubo reacional, atravessam esta parede e então se transformam em hidrogênio molecular gasoso (H_2).

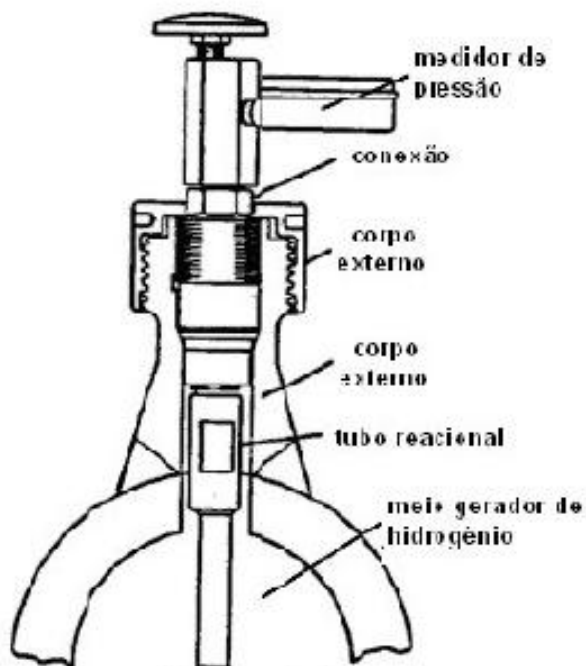


Figura II.19 – Esquema de um sensor de pressão de inserção [1].

O sensor de pressão externo trabalha de forma semelhante ao descrito anteriormente, mas o sensor é instalado externamente, formando uma câmara entre a parede externa da superfície sujeita à corrosão e o sensor, onde o hidrogênio molecular (H_2) se acumula, gerando um aumento da pressão, da mesma forma que acontece em sensores de pressão por inserção. Na Figura II.20, observa-se um sensor de pressão externo típico, com uma junção externa, um conjunto manômetro-termômetro, uma câmara pressurizável presa diretamente à superfície em contato com o meio contendo hidrogênio. Este sensor tem a vantagem, sobre o do tipo por inserção, de poder ser montado externamente à superfície sujeita à corrosão, sem interferência no processo industrial.

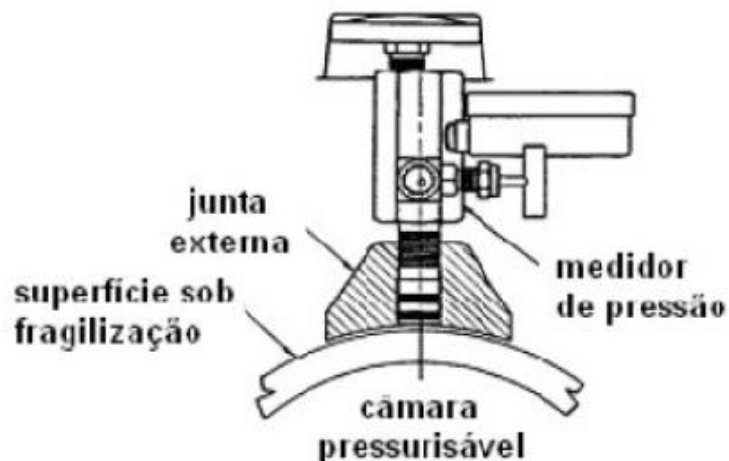


Figura II.20 – Modelo esquemático de sensor de pressão externo [1].

Segundo CORREA [2], este tipo de sensor permite checar a eficiência de inibidores de corrosão baseado, na supressão da formação de hidrogênio no meio, ocorrendo a estabilização da pressão quando um inibidor está atuando. JAMBO [1] mostra um gráfico com as respostas à aplicação de inibidores em um processo de corrosão, na Figura II.21.

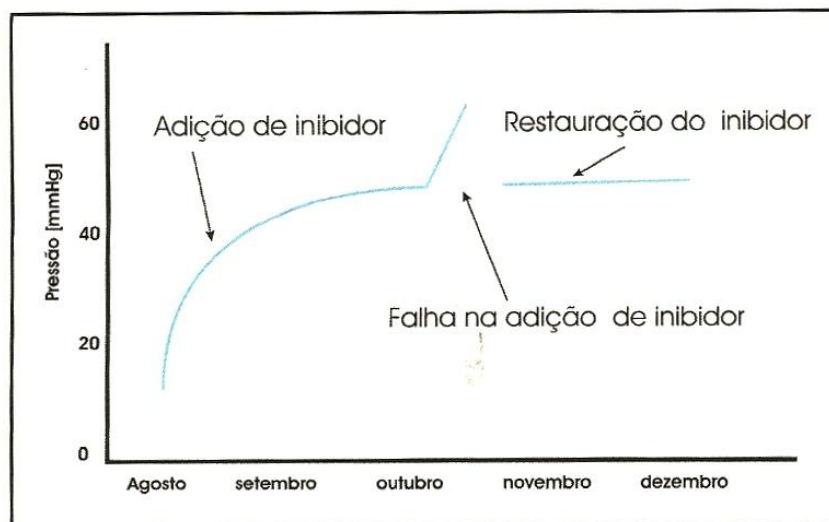


Figura II.21 – Resposta de um sensor de pressão às variações geradas pela ação de inibidor [1].

Porém, sensores de pressão, mesmo os de inserção, onde as paredes mais finas do tubo reacional devem gerar respostas mais rapidamente, não possuem um tempo de resposta rápido (podendo levar até mesmo um mês para atingir níveis de pressão

mensuráveis), nem grande sensibilidade, e podem, devido a estas limitações, indicar a presença de um processo corrosivo quando o mesmo já está irreparavelmente avançado [2].

II.4.2. Sensores a Vácuo

Estes sensores são baseados na alteração da corrente de uma válvula eletrônica de vácuo, quando seu lado exterior, feito em aço, sofre corrosão por hidrogênio e sendo a corrente proporcional à massa de hidrogênio que chega ao tubo.

Eles podem ser instalados externamente à superfície sob corrosão, como também inseridos no meio corrosivo e possuem a vantagem de uma maior sensibilidade com relação aos sensores de pressão, dados os avanços tecnológicos atuais.

As primeiras pesquisas datam de 1940, na General Electric [1], que notaram a influencia de um fluxo de hidrogênio em um tubo de vácuo. Os sensores a vácuo mais conhecidos são os desenvolvidos por LAWRENCE e por RADD e OERTLE *apud* JAMBO [1].

Sensores de vácuo modernos trabalham com a cavidade coletora de hidrogênio sob alto vácuo, da ordem de 10^{-6} Pa, de modo que eles podem medir quantidades de hidrogênio menores que 10^{-9} g. Aperfeiçoamentos como janelas fabricadas em Pd/Ag aquecidas permitem rápida entrada de hidrogênio ou a aplicação de uma bomba íon magnética para a manutenção do vácuo tem aumentado muito a eficiência e aplicabilidade destes sensores.

Apesar de sua grande sensibilidade, os sensores de vácuo são indicados somente para trabalhos de laboratório ou em unidades industriais com um ambiente muito controlado como, por exemplo, em plantas nucleares. As limitações deste tipo de sensores são o custo elevado dos equipamentos periféricos, eletrônicos e instrumentação inerentes à sua construção e a fragilidade para serem utilizados nas condições severas de funcionamento de uma planta de óleo [1,2]. A Figura II.22 mostra um esquema básico de um sensor de vácuo.

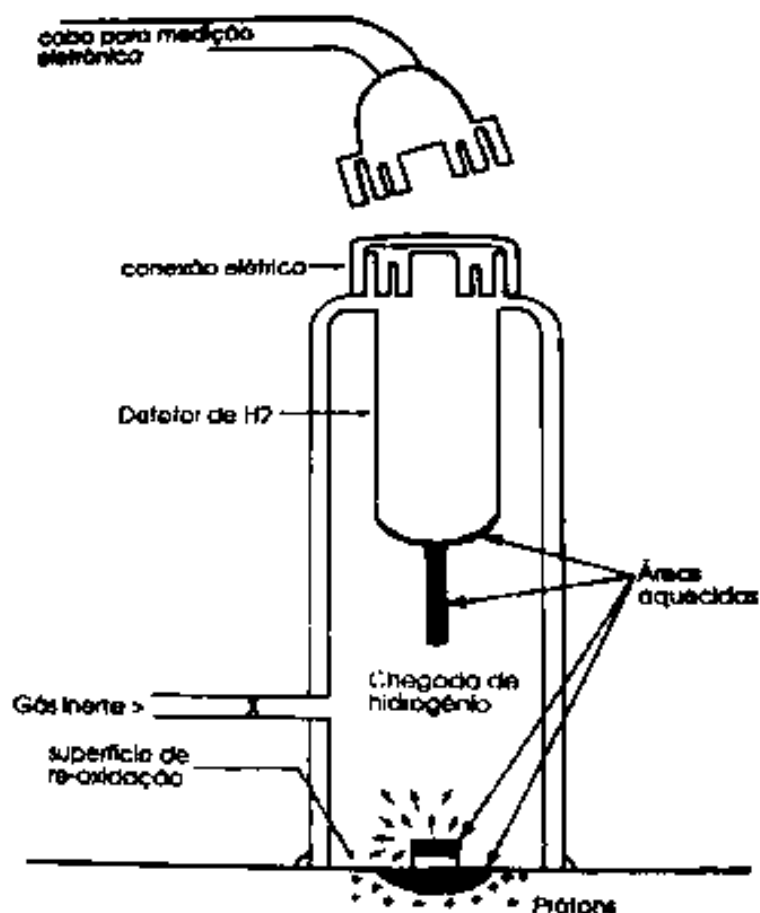


Figura II.22 – Esquema simplificado de um sensor a vácuo [1].

II.4.3. Sensores Eletroquímicos

II.4.3.1. Célula de Devanathan e Stachurski

Com o objetivo de determinar os coeficientes de difusão do hidrogênio em metais, DEVANATHAN *et al.* [3] desenvolveram uma técnica eletroquímica na década de sessenta que era capaz de medir a intensidade da permeação de hidrogênio. Esta técnica ainda continua sendo referência para ensaios de permeação de hidrogênio em materiais diversos.

O dispositivo consiste em duas células eletroquímicas separadas pelo material a ser analisado. Uma das células e, portanto, uma das faces do corpo de prova, é polarizada catodicamente promovendo a redução do hidrogênio da solução na superfície da membrana. Assim o hidrogênio atômico se difunde pela membrana de metal chegando à outra célula eletroquímica. Esta, por sua vez, está polarizada anodicamente,

em um potencial que permite a oxidação do hidrogênio. Assim, a oxidação do hidrogênio anódico gera uma corrente que é medida ao longo do tempo.

A medida de corrente ao longo do tempo é proporcional ao fluxo de difusão de hidrogênio na membrana do metal. Como se conhece a espessura da membrana e o quando o estado estacionário de difusão é atingido, é possível determinar o coeficiente de difusão de hidrogênio através do metal via primeira lei de Fick. A Figura II.23 mostra um diagrama básico da célula de DEVANATHAN *et al* [3].

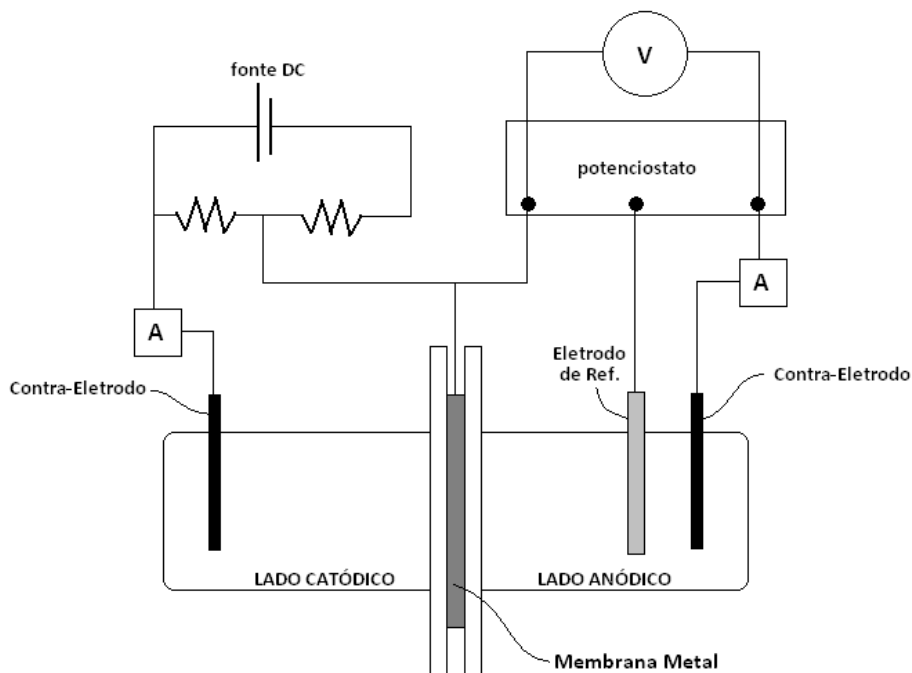


Figura II.23 – Desenho esquemático do dispositivo desenvolvido por DEVANATHAN *et al.* [3].

Diversos autores utilizam este dispositivo para a medição e levantamento de curvas de permeação em metais variados.

Segundo JAMBO [8], experiências com a utilização deste dispositivo em campo é positiva quando aliada com ensaios não-destrutivos e curvas de polarização para análise. De toda maneira, as baixas amplitudes de sinais e baixa reversibilidade são limitações que não permitem sua ampla utilização como monitoramento em campo.

Assim, alguns sensores eletroquímicos foram desenvolvidos com base no funcionamento da célula de DEVANATHAN *et al.* [3], supondo-se que há uma relação direta entre a permeação de hidrogênio no metal e a incidência de danos neste [1].

II.4.3.2. Sensor Eletroquímico de Paládio

O sensor de paládio funciona exatamente como a célula anódica do dispositivo de DEVANATHAN *et al.* [3], onde uma lâmina de paládio é utilizada como eletrodo de trabalho acoplada ao material que se deseja monitorar.

O paládio, que age como uma janela para a entrada de hidrogênio na célula, é então polarizado por um potenciostato para oxidar o hidrogênio. A célula possui um eletrólito com ácido sulfúrico concentrado e eletrodo auxiliar que reduz o hidrogênio formando H_2 [8].

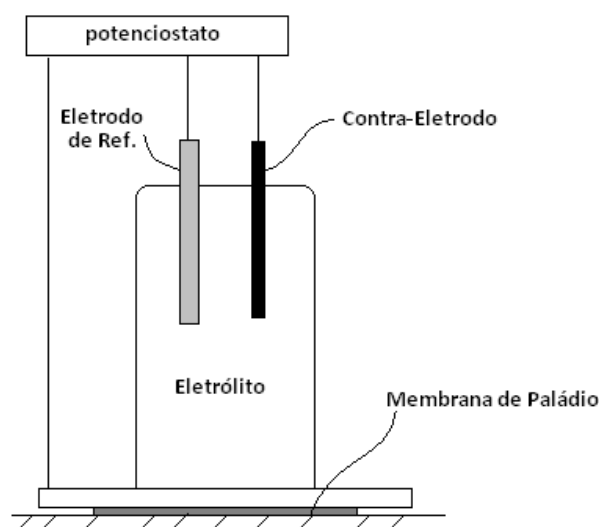


Figura II.24 – Sensor de paládio externo esquemático. Adaptado de [1]

II.4.3.3. Célula de Níquel (NiOOH)

O sensor de níquel, desenvolvido por YOSHIKAWA *et al* [26]., tem o mesmo princípio de funcionamento do sensor de paládio, porém com uma diferença substancial. No lugar do paládio, é feito um depósito de níquel na superfície a ser medida a permeação de hidrogênio. Quando em contato com o eletrólito e polarizado como eletrodo de trabalho, o depósito de níquel forma um oxi-hidróxido de níquel (NiOOH) no qual o hidrogênio tem grande mobilidade.

O sistema requer uma célula eletroquímica e um potenciostato para a eletrodeposição do níquel e, depois, para a polarização requeria a medição de permeação [1]. Um esquema básico da célula de níquel é apresentado na Figura II.25.

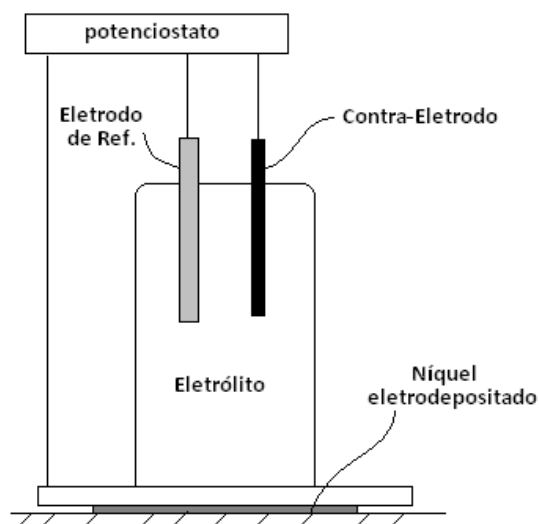


Figura II.25 – Célula de níquel NiOOH “Yoshizawa” instalada em uma superfície. Adaptado de [8]

II.4.3.4. Célula de Níquel (NiO) – Barnacle Cell

A célula *Barnacle*, desenvolvida por MANSFELD *et al. apud* JAMBO [1], da mesma maneira que as células citadas acima, equivale ao compartimento anódico do dispositivo de DEVANATHAN *et al.* [3], oxidando o hidrogênio que se difunde através de uma parede de metal que se deseja analisar.

O hidrogênio atinge o eletrólito do dispositivo e chega ao eletrodo. O eletrólito é uma solução alcalina de NaOH 0,2M e o eletrodo se baseia no óxido de níquel, conforme o esquema da Figura II.26 [1].

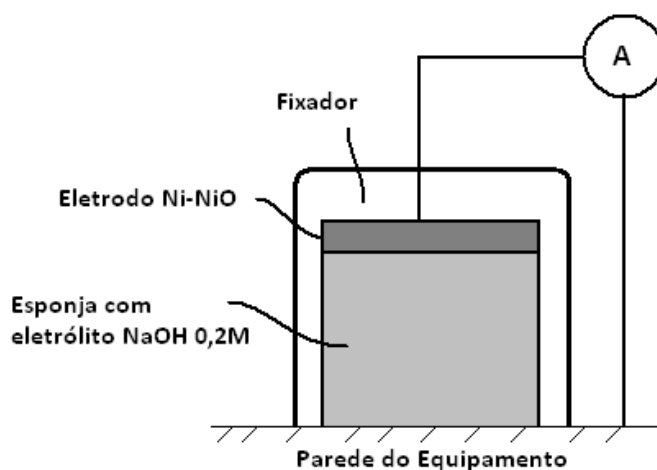


Figura II.26 – Esquema de uma célula externa de *Barnacle*. Adaptado de [8]

Segundo JAMBO [1], aperfeiçoamentos foram realizados por BERMAN *et al.* de modo que, apenas com as características do eletrodo se obtenha o potencial anódico na parede do metal a ser medido, eliminando assim a necessidade de um potenciostato.

O eletrodo deve ser projetado para certa durabilidade, que é o limite operacional do dispositivo [1].

BERMAN *et al. apud* JAMBO [1] ainda obtiveram apropriada correlação dos resultados medidos com este dispositivo em tratamentos térmicos para eliminar o hidrogênio de aços.

II.4.3.5. Sensor de Paládio Selado – Célula de Arup

O sensor desenvolvido por Arup nos anos 80 consiste em um sensor selado com os mesmos princípios de funcionamento da célula *Barnacle*, conforme a Figura II.27.

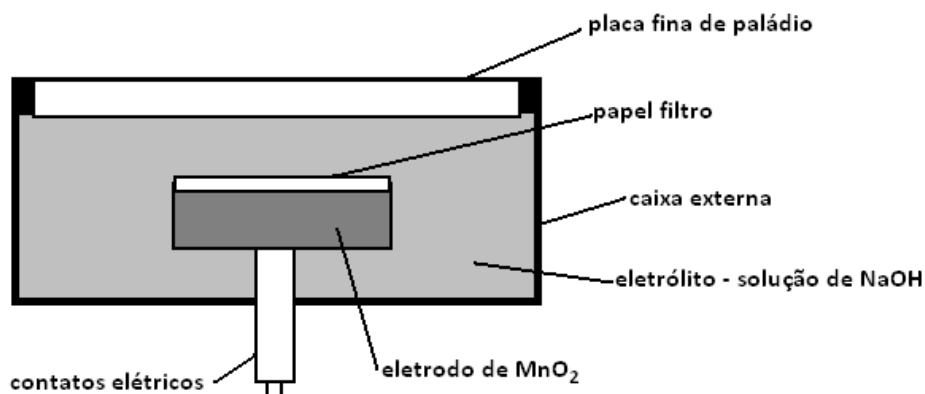


Figura II.27 – Esquema da célula de Arup. Adaptado de [1]

A vantagem deste dispositivo é sua construção. Trata-se de uma pequena célula selada com encapsulamento plástico. Em relação à célula *Barnacle*, a diferença é a placa fina de paládio em contato com a superfície a ser medida a permeação de hidrogênio, utilizando-se graxa de silicone, e o eletrodo de MnO_2 . O eletrólito líquido é uma solução alcalina de NaOH [1].

O fluxo de hidrogênio medido é proporcional à corrente medida.

JAMBO [1], em seu trabalho, cita alguns exemplos de estudos utilizando a célula de Arup que obtiveram correlações de resultados adequados em alguns experimentos.

II.4.3.6. Provador de Hidrogênio por Resistência Nula –PHRN

JAMBO [1], em 1995, sugeriu um provador de hidrogênio baseado na amperometria de resistência nula, sem utilização de potenciostatos. A Figura II.28 mostra de maneira esquemática o sensor em questão.

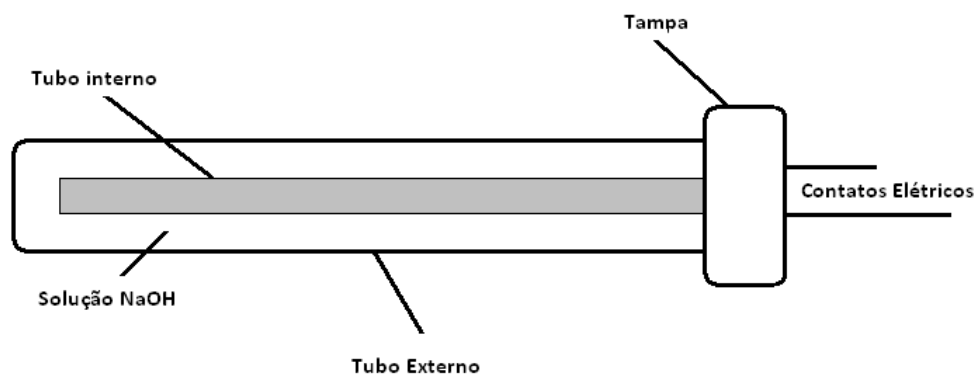


Figura II.28 – Diagrama esquemático do PHRN. Retirado de [8]

Tanto o tubo externo quanto o interno são fabricados no mesmo material ao que se deseja estudar. Segundo JAMBO [1], na superfície externa do tubo externo, uma reação de corrosão gera hidrogênio que tende a permear para a parte interna do provador. Ao entrar em contato com o tubo interno, ocorre a oxidação do hidrogênio devido às condições de pH e de potencial do meio, gerando uma corrente nos contatos elétricos.

Desta maneira, um simples dispositivo eletrônico, dotado de amplificador e amperímetro, mede a corrente elétrica entre os terminais.

O autor cita as vantagens deste dispositivo em relação a outros métodos de medição de permeação de hidrogênio, como custo, montagem simplificada e sensibilidade. Porém, segundo JAMBO *et al* [27] o dispositivo possui algumas limitações. Por se tratar de um par galvânico, os potenciais medidos podem ser afetados por reações simultâneas que ocorre no eletrólito, como a redução de filme passivo por exemplo. A degradação do eletrólito também acabou mostrando-se uma limitação para o uso.

II.4.3.7. Sensores Ópticos

SMITH *et al.* [25]., apresenta alguns sensores de hidrogênio baseados em propriedades ópticas de alguns materiais. A pesquisa destes dispositivos é mais voltada

para o uso do hidrogênio como energia alternativa, buscando um sensor de baixo custo para aplicação geral de detecção de hidrogênio, sobretudo por questões de segurança operacional [25].

A primeira proposta de sensor de hidrogênio é uma fibra óptica composta de um filme fino de algum material que altere suas propriedades ópticas na presença de hidrogênio, como, por exemplo, o óxido de tungstênio e alguns hidretos de lantanídeos, de maneira reversível.

Segundo SMITH *et al* [25]., os sensores de hidrogênio ópticos datam de 1984, proposto por Ito e Kubo, que obteve resultados adequados porém com baixa velocidade de resposta. Mais tarde, em 1998, Benson estudou sensores ópticos o método *surface plasmon resonance (SPR)*, obtendo melhores velocidades de resposta.

Os autores [25], conduziram sua pesquisa baseados em um sensor três camadas: i) 40nm de ouro que cria a superfície para o método de ressonância; ii) 600nm de WO_3 que atua como o sensor crômico e iii) 3nm de paládio como catalisador da reação com o hidrogênio.

Um feixe é incidido na superfície do sensor e sua reflexão é separada em dois sinais de resposta lidos por dois fotodiodos, assim, obtem-se um sinal estável livre dos ruídos de transmissão da fibra óptica [25], conforme a Figura II.29.

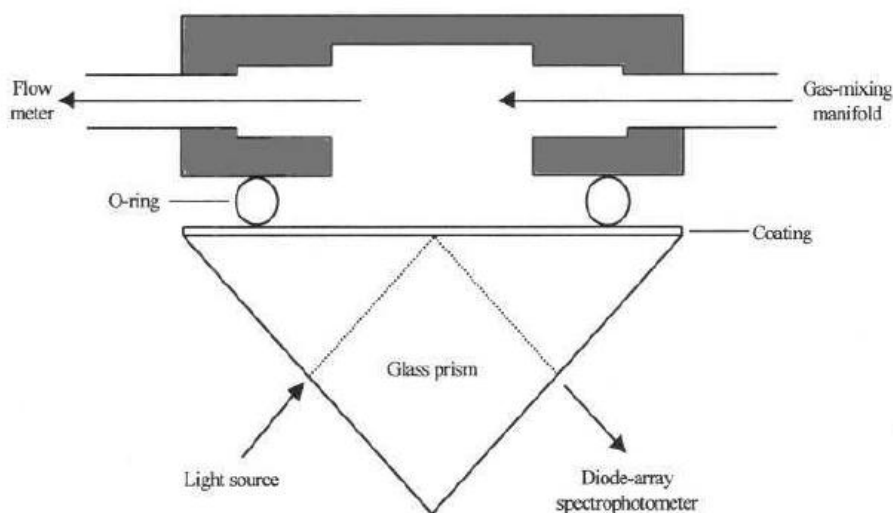


Figura II.29 – Esquema do corte do dispositivo sensor de hidrogênio testado por SMITH *et al* [25]

O sensor utilizando óxido de tungstênio apresentou um resultado adequado, porém o tempo de resposta do sensor ainda é baixo para casos críticos [25]. Um dos

entraves deste tipo de dispositivo é a sua degradação rápida, que o autor mostrou que pode ser diminuída com a aplicação de camada protetora.

Outros materiais foram testados como sensores crômicos, como o hidreto de ítrio e os resultados apresentaram melhores propriedades como sensibilidade e tempo de resposta, mesmo usando uma construção simples (sem utilização de SPR). As pesquisas continuam para determinar propriedades de outros materiais, construções e durabilidade deste tipo de sensor de hidrogênio [25].

Em outro trabalho citado no mesmo artigo, SMITH *et al.* [25] testaram um sensor óptico para medir a difusão de hidrogênio em soldas em aço carbono. O sensor consiste em uma fibra óptica polimérica coberta com uma camada de WO_3 (500nm) e uma camada fina de paládio (3 a 30nm), montado em uma estrutura acoplada à soda. A medida era feita através da reflexibilidade de uma emissão de laser através de um refletômetro infravermelho.

De acordo com os autores [25], a medida de difusão de hidrogênio é proporcional ao abaixamento da reflexibilidade do conjunto óptico. Vários testes foram realizados em soldas e obtiveram-se bons resultados em relação a dados teóricos de coeficientes de difusão de hidrogênio. O autor cita as vantagens deste método, como tempo de resposta curto e sensibilidade suficiente, bem como sua aplicabilidade em campo.

SMITH *et al.* [25], ainda apresentam outra proposta de sensor de hidrogênio que vem sendo estudada. Esta consiste em um chip baseado em quatro resistores de paládio patenteados pela DuPont Electronics, arranjados de maneira que dois deles, sem contato com o hidrogênio da fonte, sirvam como referência descontando a influência da temperatura e dois reajam com o hidrogênio. A diferença de sinais entre os resistores é proporcional ao fluxo de hidrogênio.

II.4.3.8. Sensores Célula Combustível

Este tipo de sensor, recentemente desenvolvido e objeto de uma patente nos EUA [28], faz uso do princípio de uma célula combustível. A Figura II.30 mostra de maneira esquemática o funcionamento de uma célula combustível.

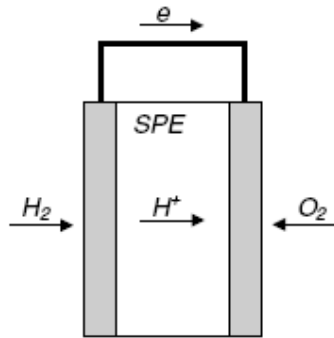


Figura II.30 – Desenho esquemático de funcionamento de uma célula combustível.

No anodo o hidrogênio originário de uma reação de corrosão ou do próprio meio forma hidrogênio protônico H^+ , conforme as Eq. II.10 ou Eq. II.11 [29].



Dessa maneira, um elétron é liberado. O próton atravessa então o eletrólito que pode ser de diversos tipos, de acordo com a temperatura de operação, como por exemplo polímeros condutores sólidos, géis, bicarbonato de sódio ou cerâmicas condutoras de prótons.

No catodo, hidrogênio protônico recupera o elétron em uma reação com o oxigênio conforme a Eq. II.12 [29].



Esta reação acontece em um cátodo poroso projetado para maximizar o transporte de reagentes, neste caso do oxigênio do ar, até sítios eletroquimicamente ativos, por exemplo, partículas de platina dispersas na matriz porosa através da prensagem de partículas de platina com grafite.

A corrente gerada pela célula combustível é então proporcional ao fluxo de hidrogênio pela célula.

II.4.4. Sensor de Junções Bimetálicas

Trata-se de um sensor desenvolvido e patenteado no Brasil, título *Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metálica e Aparelho Correspondente*, sob o número INPI PI9905430-2 de 1999, por CORREA [2].

O dispositivo utiliza princípios de junções de materiais condutores dissimilares, como as amplamente empregadas em termopares, montados de maneira que o hidrogênio influencie nos potenciais de contato, podendo ser medido o potencial elétrico entre os pares de condutores.

A Figura II.31 mostra esquematicamente a construção do sensor bimetálico.

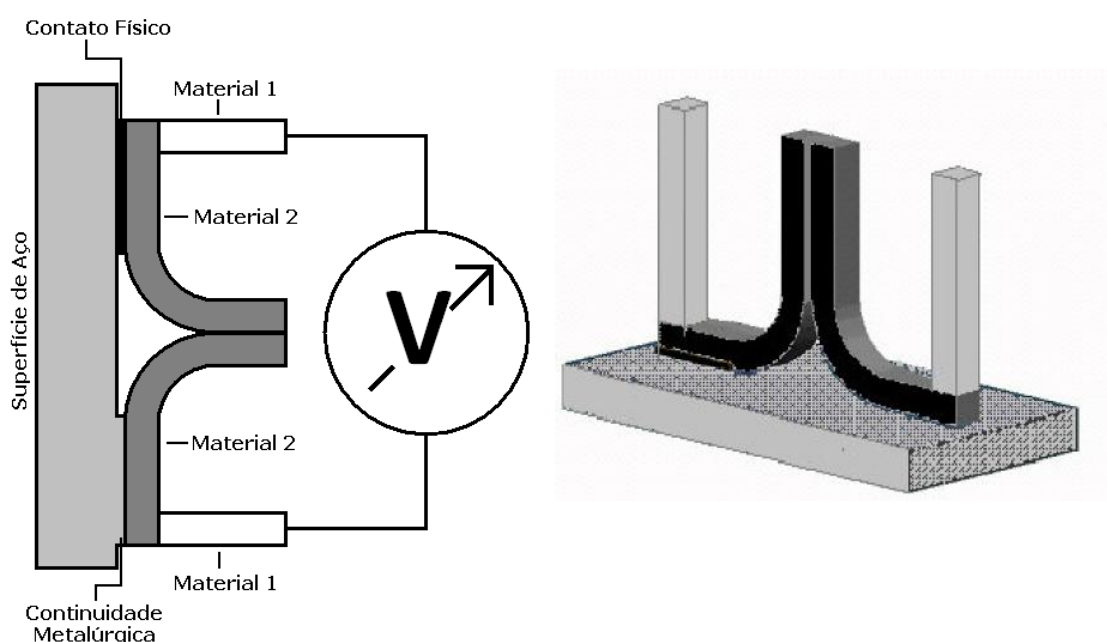


Figura II.31 – Diagrama esquemático de montagem de sensor bimetálico e uma visão tridimensional da montagem

CORREA [2] considerou que o a permeação de hidrogênio influencia o potencial de contato de uma junção de materiais condutores dissimilares, pois altera a densidade de elétrons da rede cristalina do metal quando difundido, formando assim um par de medição.

O sensor deve ser então montado de forma que se garanta a continuidade metalúrgica entre a rede cristalina do material do par bimetálico e da superfície sob permeação de hidrogênio a ser medida. Como a temperatura tem grande influência no potencial de contato de um par de condutores dissimilares, outro par bimetálico é montado adequadamente como par de referência, eliminando assim a diferença de

potencial gerada pela diferença de temperatura. Como o par de referência não pode sofrer influência do hidrogênio, não pode haver continuidade metalúrgica entre este e a superfície a ser medida, sendo assim, há apenas o contato físico para que a temperatura seja a mesma do par de medição.

Desta maneira, a diferença de potencial elétrico entre o par de medição, descontada da diferença de potencial do par de referência é proporcional ao hidrogênio que se difunde pelo dispositivo.

Em seu desenvolvimento, CORREA [2] assinala que qualquer combinação de materiais dissimilares, desde que aplicados a ambos os pares da construção do dispositivo, devem funcionar como sensores. Os resultados levaram em conta medições feitas com: i) Cromel-Alumel (NiCr-NiAl); ii) Ferro-Constantan (Fe-CuNi); iii) Niquel-Cromel (NiCr-Ni); iv) Platina-Ródio Platina (Pt10Rh-Pt e Pt30Rh-Pt); v) Cobre-Constantan (Cu-CuNi).

Em seus ensaios, CORREA [2] obteve resultados satisfatórios correlacionando a geração de hidrogênio em uma célula catódica, utilizando uma solução ácida e um potenciostato, e as medições de potencial elétrico medidos com o sensor.

A montagem do sensor, segundo a patente de CORREA [2], pode ser tanto externa, como na superfície de um equipamento ou duto, quanto interna, utilizando uma construção tubular com parede mais fina, inserida no meio a ser medido, gerando respostas com mais velocidade.

As respostas de medição foram da ordem de μV , ou seja, com equipamentos de medição de potencial elétrico simples é possível medir estes sinais.

Sendo assim, é possível montar um sensor com o equipamento correspondente sem altos custos, tanto de instalação como de manutenção, com integração a processos de medição digitais ou analógicos comuns e, segundo o CORREA [2], de alta sensibilidade, precisão e velocidade de resposta.

Um dos objetos de pesquisa deste trabalho é o sensor de junções bimetálicas. Estudou-se neste trabalho algumas configurações deste tipo de sensor, sua correlação de resultados com o experimento de controle, resultando em uma diretriz para o futuro desenvolvimento deste tipo de dispositivo.

II.5. Polímeros Como Eletrólito Sólido

Desde o advento das células a combustível, que tiveram suas primeiras apresentações por volta de 1840, busca-se um eletrólito condutor de prótons estável, durável e de baixo custo para a aplicação [30]. O uso de eletrólitos sólidos se tornou comum em células a combustível, sobretudo com o desenvolvimento do copolímero Perfluorosulfônico/PTFE estabilizado, produzido pela DuPontTM, sob o nome comercial de NAFION[®] [31]. Outros polímeros também são muito estudados como alternativa para uso como eletrólito sólido [32].

Há alguns anos, diversos estudos empregando polímeros como eletrólito em sensores de hidrogênio vem sendo publicados, desde sensores de hidrogênio gasoso [33] a sensores eletroquímicos amperométricos e potenciométricos [29].

As características necessárias ao emprego de eletrólitos sólidos em sensores de hidrogênio são as mesmas daquelas inerentes ao uso em células a combustível, alta condutividade protônica, estabilidade química, resistência e durabilidade, além do custo.

II.5.1. Características Desejáveis aos Eletrólitos Sólidos

II.5.1.1. Condutividade Protônica

A condutividade protônica é a propriedade central dos polímeros para que sejam utilizados como eletrólito sólido em células a combustível ou sensores de hidrogênio. Esta propriedade mede a capacidade que o polímero tem de conduzir os prótons H^+ através de sua estrutura.

A condutividade e, portanto, o desempenho de uma membrana polimérica depende fortemente da quantidade de água contida na estrutura do polímero [34]. Os polímeros em seu estado desidratado possuem condutividade considerada nula para sua aplicação. GAVACH *et al* [35] estabelecem que a condutividade de membranas de *perfluorosulfonate ionomer* é aumentada quando há uma proporção maior que seis moléculas de água por grupo de ácido sulfônico.

Basicamente, a medição da capacidade de condução protônica de uma membrana polimérica é realizada por ensaios de impedância eletroquímica. Diversos autores [30, 32, 34] estudaram a condutividade protônica de certos polímeros, em especial o NAFION[®], em função de sua condição de hidratação, usando a técnica de impedância.

A temperatura também é uma variável que influencia a condutividade de uma membrana condutora de prótons [36], conforme demonstra BARBIR [36].

A Tabela II.2 mostra a relação da condutividade protônica de uma membrana polimérica em função da quantidade de água e da temperatura, compilada de resultados de alguns estudos [34, 36].

Parâmetro	Condutividade Protônica
Quantidade de água	Diretamente Proporcional
Temperatura	Diretamente Proporcional

Tabela II.2 – Relação de parâmetros com a condutividade protônica de uma membrana polimérica.

II.5.1.2. Absorção de Água

Muitas das propriedades de polímeros utilizados como membranas para células a combustível e, no caso, sensores de hidrogênio, estão diretamente ligadas à quantidade de água absorvida pela estrutura polimérica. É comum quantificar-se certas características, como é o caso da condutividade, em função da condição de hidratação do polímero. Propriedades mecânicas e morfológicas também podem ser afetadas pela quantidade de água.

Medidas de quantidade de água absorvida pelos polímeros são feitas pelo ganho de massa de uma amostra totalmente seca da membrana ou então pelo equilíbrio de uma amostra contendo água e uma conhecida umidade relativa [30], em uma temperatura constante. ANANTARAMAN *et al.* [34] mostraram que quanto maior a umidade relativa do meio em que se encontra a membrana, maior é a quantidade de água absorvida por esta.

O transporte de água na estrutura da membrana também é importante, sobretudo em células a combustível em operação, pois a manutenção da hidratação é fundamental para manter as características de condutividade e, desta maneira, sua eficiência.

II.5.1.3. Estabilidade Térmica, Mecânica e Química

Dado que algumas propriedades, como por exemplo a condutividade de membranas, e, no caso de células a combustível, a eficiência energética, cinética eletroquímica e resistência a contaminações são dependentes da temperatura, então, a

operação em temperaturas mais altas é benéfica às membranas condutoras de prótons e, por consequência, às células a combustível e sensores de hidrogênio [37]. Porém, segundo COLLIER *et al.* [37], a degradação das membranas poliméricas é maior para temperaturas mais altas. No caso do NAFION[®], a partir de 150°C nota-se que a estrutura química começa a ser afetada [37]. Segundo os mesmos autores, ciclos térmicos, variando entre altas e baixas temperaturas, também aceleram a degradação dessas membranas.

A temperatura de operação de células a combustível é geralmente menor do que 80°C, o que não impõe problemas ao uso de membranas poliméricas diversas. Todavia, durante operações pontuais, como o pré-tratamento das membranas ou ciclos térmicos, temperaturas maiores podem ser atingidas, sendo as causas de falhas prematuras [37]. Para uso em sensores de hidrogênio, a aplicação em temperaturas de até 75°C abrange boa parte dos possíveis equipamentos a serem monitorados [29].

A estabilidade mecânica também é uma propriedade importante das membranas condutoras de prótons. Segundo COLLIER *et al.* [37], a degradação mecânica destas membranas pode ocorrer durante o processamento, a montagem e a operação, podendo levar a falhas prematuras. O procedimento de preparação destas membranas, bem como a montagem, deve ser rigorosamente estudado para evitar tensões locais, pressões excessivas e choques, evitando-se assim a degradação mecânica dos polímeros.

COLLIER *et al.* [37] fizeram, então, uma compilação bibliográfica em torno da degradação química e eletroquímica de membranas utilizadas em eletrólitos sólidos. Puderam concluir que a estabilidade química e eletroquímica destas membranas é afetada principalmente por ataques de radicais formados durante o processamento e a operação. Contaminantes metálicos aceleram a formação destes radicais [37].

No caso de células a combustível que utilizam metanol, a absorção deste pela membrana é um parâmetro importante a ser notado, estando diretamente ligado à eficiência da célula e a estabilidade do eletrólito sólido [30].

II.5.2. Nafion[®] e sua Preparação

II.5.2.1. Nafion[®] 117

Dos diversos tipos de polímeros utilizáveis na fabricação de membranas condutoras de prótons para uso como eletrólito sólido, o mais amplamente empregado e

com maior disponibilidade comercial é o Nafion[®], fabricado pela DuPont[™]. Sua cadeia é um copolímero onde uma das unidades monoméricas é o tetrafluoroetileno (TFE) e o comonômero é uma cadeia lateral éter vinila perfluorada com grupos sulfônicos nas terminações [38]. A cadeia está representada na Figura II.32.

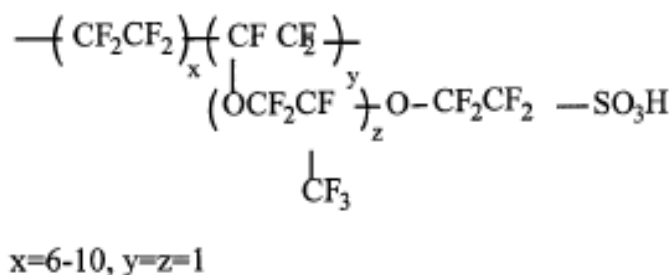


Figura II.32 – Cadeia polimérica do Nafion[®]

O Nafion[®] está disponível em soluções poliméricas com diferentes concentrações ou em membranas (filmes) extrudados, com diferentes espessuras. O Nafion[®] 117 corresponde à membrana extrudada com 183µm de espessura [31].

Diversos autores [29, 32, 33, 34, 39] estudaram membranas de troca protônica baseadas em Nafion[®] 117, muitas delas aplicadas em tecnologias de detecção de hidrogênio. A principal variância do uso do NAFION[®] como eletrólito sólido em membranas de células a combustível e, no caso desta pesquisa, em sensores de hidrogênio é a preparação do polímero. Muitos autores citam combinações do polímero com compósitos diversos, métodos de expansão do polímero e deposição de catalisadores e outros estudos visando aprimorar as qualidades deste condutor de cátions. As temperaturas de operação e níveis de hidratação do polímero também são variáveis no processo de preparação do NAFION[®].

II.5.2.2. Tratamento de Membranas de Nafion[®]

O tratamento da película de Nafion[®] 117, a partir da sua forma industrializada, consiste em uma remoção de impurezas provenientes do manuseio do polímero, hidratação em determinados meios para que a membrana assuma sua característica de condutividade protônica e manutenção da hidratação após esse processo.

Limpeza e remoção de Impurezas

Para remoção de impurezas existentes na membrana faz-se uso de uma imersão em solução oxidante por determinado tempo.

SAKTHIVEL *et al* [39] utilizam solução aquosa a 3% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 100°C por uma hora, para a remoção de impurezas, em seguida, tratam a membrana em água destilada a 100°C por duas ou três vezes para a remoção de excesso de H_2O_2 . Já ANANTARAMAN *et al* [34] utilizam solução aquosa de 30% de ácido nítrico em ebulição por aproximadamente 30 minutos. Concentrações e tempos de exposição podem variar entre autores.

Hidratação

O Nafion[®] tem a propriedade de transportar seletivamente os cátions, excluindo ânions por repulsão eletrostática, ao menos em meios com concentrações fracas [40], desde que adequadamente hidratado para adquirir esta propriedade.

O fabricante da membrana, em boletim técnico [41], detalha procedimentos de hidratação, muitas vezes chamado de protonação, da membrana de Nafion[®] para que ela assuma sua forma protônica (H^+) através de trocas iônicas na estrutura da membrana.

Neste documento, a hidratação sugerida é conduzida em água destilada, podendo ser feita em temperaturas mais elevadas (da ordem de 80 a 100°C) e com adição de ácidos na solução para acelerar o processo.

Segundo o fabricante [41], o pH final da membrana hidratada desta maneira pode variar entre 2 e 7, sendo assim, a membrana em sua forma protônica H^+ é considerada ácida.

Para o tratamento de hidratação em ácido, alguns autores [33, 34] utilizam processo com ácido nítrico. ANANTARAMAN *et al* [34] fazem uso da seguinte sequência: imersão da membrana em solução de 30% de ácido nítrico em ebulição por aproximadamente 30 minutos, lavagem com água destilada e finalmente imersão em água destilada em ebulição por mais 30 minutos. Entre certos autores, as concentrações das soluções empregadas e tempos variam, porém, basicamente, o método é equivalente.

Existem também autores que realizam o tratamento com ácido sulfúrico. SAKTHIVEL *et al* [39] tratam a membrana em imersão em solução 1M H_2SO_4 por 2 horas em temperatura ambiente, em seguida removem o excesso de ácido com lavagem da membrana em água bidestilada repetidamente.

Todavia, de acordo com o próprio fabricante [41], o tratamento de hidratação na forma ácida pode acarretar problemas de corrosão em eletrodos em contato com a

membrana. Para contornar esse problema, é possível proceder a hidratação da membrana em uma forma sódica Na^+ , usando soluções alcalinas adequadas [41].

II.5.3. Aplicações em Sensores de Hidrogênio

Dado que os polímeros condutores de prótons são amplamente empregados como eletrólito sólido em células a combustível, é natural concluir que seu uso como alternativa ao eletrólito líquido em sensores eletroquímicos de hidrogênio é viável.

Um trabalho, exemplificado em JAMBO [8], demonstra a base construtiva e de funcionamento de um sensor de eletrólito sólido montado de acordo com a *Barnacle Cell* para utilização externa ao material a ser ensaiado, mostrado na Figura II.33.

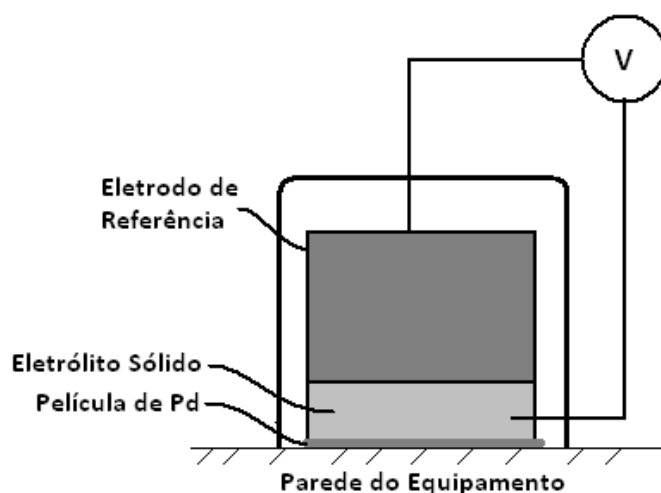


Figura II.33 – Esquema de sensor de eletrólito sólido. Adaptado de [1]

A interface de oxidação do hidrogênio é uma película de paládio em contato com o eletrólito sólido. Assim a diferença de potencial entre o eletrólito sólido e o eletrodo de referência pode ser medida com um voltímetro. No trabalho citado [8] o exemplo de eletrólito sólido utilizado é o UHP, sigla em inglês para uranil-fosfato-tetrahidrato.

Diversos autores citados nesta revisão bibliográfica estudaram a utilização de eletrólitos poliméricos sólidos na detecção de hidrogênio [25, 28, 29, 33, 39, 42].

NG E NEWMAN [29] compararam sensores de hidrogênio eletroquímicos baseados em eletrólitos sólidos com o ensaio de DEVANATHAN *et al.* [3] e obtiveram a relação das curvas de permeação de hidrogênio em regime permanente entre eles. Os autores utilizam membranas de Nafion[®] 117 hidratadas em ácido sulfúrico aplicadas como eletrólito sólido em duas construções diferentes para os sensores. A primeira é um

sensor de hidrogênio molecular, montado como uma célula a combustível. A segunda é um sensor de hidrogênio atômico, que usa dois eletrodos, um de aço e outro de aço inoxidável, separados pela membrana de Nafion[®]. Em ambas as concepções, os autores obtiveram resultados em função da permeação de hidrogênio e compararam-nos com resultados da célula anódica do método de DEVANATHAN *et al.* [3], concluindo que ambos apresentam discrepância em relação ao experimento de controle. As discrepâncias foram associadas ao transporte de hidrogênio no sensor molecular e a descontinuidades entre o contato dos eletrodos com a membrana polimérica no caso do sensor de hidrogênio atômico. Todavia, os resultados demonstram a possibilidade do uso do Nafion[®] como eletrólito em sensores de hidrogênio permeado em membranas metálicas.

Já SAKTHIVEL *et al.* [39] testaram um sensor amperométrico de gás hidrogênio usando o Nafion[®] como eletrólito sólido e eletrodos de paládio depositados sobre a membrana. O sensor demonstrou sensibilidade ao hidrogênio gasoso em diferentes pressões parciais, resultando em curvas de correntes proporcionais à quantidade de hidrogênio ensaiada. Da mesma maneira, HONG *et al.* [33] testaram sensores de gás hidrogênio baseados em células a combustível usando Nafion[®] como eletrólito sólido, com resultados positivos.

Além da detecção de hidrogênio, OPEKAR *et al.* [42] discutiram outras aplicações de sensores baseados em eletrólitos sólidos de Nafion[®] para diversos tipos de substâncias, concluindo que o uso deste polímeros como eletrólito sólido em sensores eletroquímicos variados é uma solução viável.

CAPÍTULO III MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. PARTE 1 – Sensor Eletroquímico de Eletrólito Sólido

III.1.1. Materiais

III.1.1.1. Eletrodos

Os eletrodos utilizados na montagem do sensor eletroquímico de eletrólito sólido foram fabricados em aço carbono ASTM 1020, cuja composição nominal encontra-se na Tabela III.1, a partir de um tarugo de 1 ¼” de diâmetro.

	C	Mn	P _{max}	S _{max}
% peso	0,17 – 0,24	0,3 – 0,6	0,04	0,05

Tabela III.1 – Composição química nominal do aço carbono ASTM
1020

Para os contatos elétricos foram utilizados arames de cobre acoplados aos eletrodos.

III.1.1.2. Reagentes Químicos

A Tabela III.2 consolida todos os reagentes químicos, da forma que são comercializados, utilizados nesta pesquisa.

Nº	Descrição	Símbolo	Concentração	Fabricante
1	Cloreto de Paládio II	PdCl ₂	Puríssimo	Vetec Química
2	Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	28%p.	Vetec Química
3	Ácido Clorídrico	HCl	P.A.	Vetec Química
4	Ácido Nítrico	HNO ₃	65% P.A.	Vetec Química
5	Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	P.A.	Vetec Química
6	Hidróxido de Sódio	NaOH	P.A.	Vetec Química
7	Tiosulfato de Sódio Pentahidratado	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	P.A. ACS	Vetec Química
8	Ácido Acético Glacial	C ₂ H ₄ O ₂	P.A.	Vetec Química
9	Cloreto de Sódio	NaCl	P.A.	Vetec Química

Tabela III.2 – Tabela de reagentes químicos utilizados neste trabalho.

A preparação das soluções será discutida mais adiante neste capítulo.

III.1.1.3. Membrana Polimérica – Eletrólito Sólido

A membrana polimérica utilizada como eletrólito sólido foi o Nafion[®] fabricado pela DuPont. O produto foi adquirido na forma de membrana extrudada não reforçada, denominada Nafion 117, com 183 μm de espessura e peso específico de 360 g/m^2 , conforme especificações técnicas do fabricante [31], na empresa Ion-Power Inc, USA.

III.1.1.4. Célula de Ensaio

Para o ensaio do sensor, em paralelo com o experimento de controle, foi fabricada uma célula de DEVANATHAN *et al.* [3] modificada. A montagem da célula consistiu em adaptar no compartimento catódico da célula, onde há geração de hidrogênio, um acoplamento para o sensor eletroquímico de eletrólito sólido.

Os eletrodos de referência utilizados foram sempre os de calomelano saturado (ECS), assim como os contraeletrodos (CE) foram sempre de platina (Pt).

A Figura III.1 traz um esquema de montagem e a Figura III.2 uma foto da célula adaptada para os ensaios do sensor proposto.

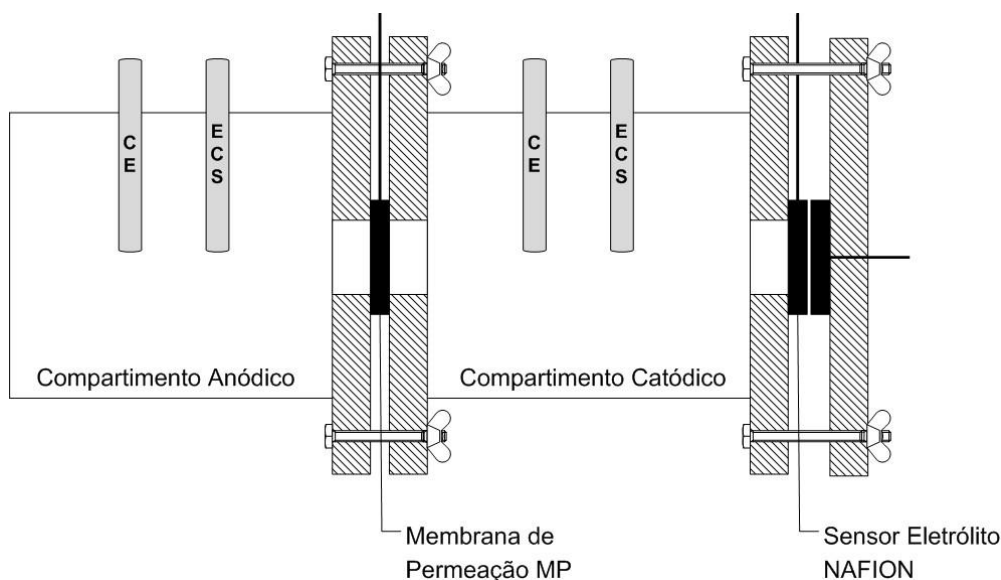


Figura III.1 – Esquema de montagem da célula de DEVANATHAN *et al.* [3] modificada para acoplar o sensor eletroquímico de eletrólito sólido.

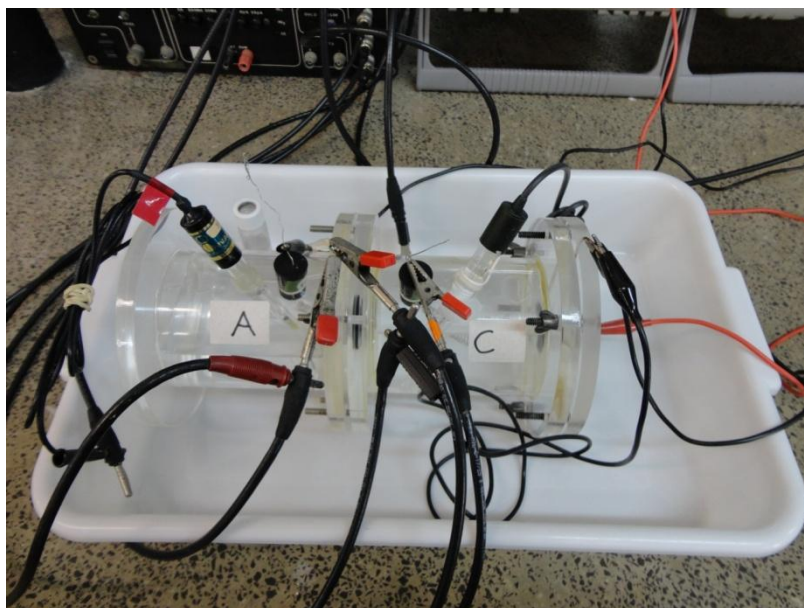


Figura III.2 – Foto da montagem da Célula de DEVANATHAN *et al.* [3] modificada para acoplar o sensor eletroquímico de eletrólito sólido NAFION, onde A é o compartimento anódico e C o catódico.

III.1.1.5. Equipamentos de Controle, Medição e Aquisição de Dados

Os equipamentos que foram empregados de maneira direta na pesquisa são:

- Potenciostato/Galvanostato Omnimetra PG-05;
- Potenciostato Autolab PGSTAT302;
- Multímetro digital com aquisição de dados Agilent 34401A com resolução de 6 ½ dígitos;
- Micro-Computador para armazenagem e tratamento de dados.

III.1.2. Metodologia

III.1.2.1. Preparação dos Eletrodos

A partir dos tarugos citados no item III.1.1.1, foram cortados, usinados e retificados, em retífica plana, nas suas faces, discos de 31,5mm de diâmetro e 2,8mm de espessura. Após retífica, as faces dos discos foram lixadas até a lixa de granulometria 1200 em uma das faces e 600 na outra.

Dos discos foram montados dois tipos de eletrodo, denominados A e B. Para a montagem do eletrodo tipo A foi fabricado um contato elétrico em arame de cobre acoplado ao topo do disco de aço, já para a montagem do eletrodo tipo B foi soldado um

contato elétrico em arame de cobre no meio de uma das faces do disco de aço, conforme ilustra a Figura III.3. Esta configuração foi projetada para que o eletrodo tipo A possua duas superfícies livres, uma que estará em contato com o eletrólito sólido que outra que estará sujeita a um fluxo de hidrogênio.

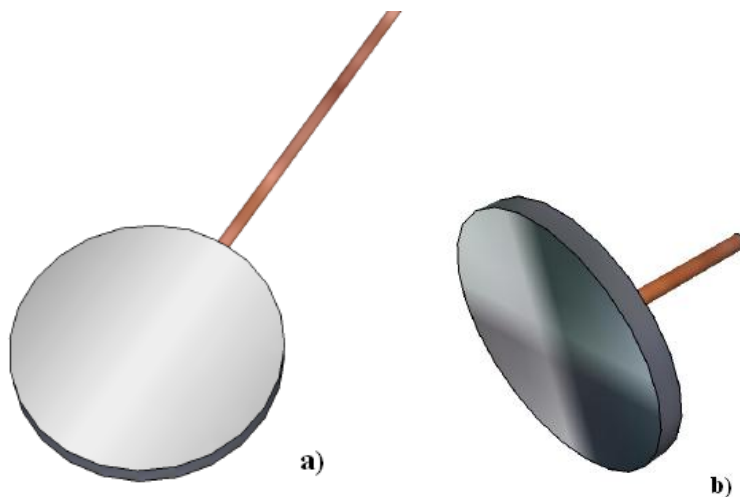


Figura III.3 – Modelos do eletrodo tipo A (a) e do tipo B (b)

Os contatos elétricos foram cuidadosamente acoplados para que não houvesse risco de contato destes com a membrana de Nafion[®] na montagem final, nem que houvesse alterações ou danos nas superfícies úteis dos eletrodos.

III.1.2.2. Eletrodeposição de Paládio nos Eletrodos

Em cada disco, tanto do tipo A quanto do tipo B, na superfície submetida à lixa de granulometria 1200 foi realizada uma eletrodeposição de paládio (Pd), de acordo com o procedimento estudado por MANOLATOS *et al.* [43], descrito a seguir.

Os eletrodos foram decapados rapidamente (em torno de 5s) em ácido clorídrico concentrado (HCl 18 mol/L), reagente 3 da Tabela III.2, e imediatamente imersos na solução de eletrodeposição.

A solução utilizada para a eletrodeposição foi composta de Hidróxido de Amônio (NH₄OH 28%p.), reagente 2 da Tabela III.2, e Cloreto de Paládio II (PdCl₂), reagente 1 da Tabela III.2, na concentração de 5 g/L.

Para a eletrodeposição, foi aplicada uma corrente catódica de densidade 2 mA/cm² durante 180 s, utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT302, contraeletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

Após a eletrodeposição, os eletrodos foram lavados com água destilada, álcool anidro e secos com ar quente.

Segundo o autor [43], com essa metodologia, obtém-se uma película contínua e de boa aderência, com espessura de aproximadamente 1µm. O autor utiliza esse método de eletrodeposição para recobrir corpos de prova para permeação de hidrogênio, da mesma maneira que este trabalho.

III.1.2.3. Preparação da Membrana Polimérica

Da membrana, na forma como foi recebida, foram cortadas amostras em formato circular, com diâmetro aproximado de 36 mm.

Para a preparação e tratamento das membranas poliméricas de Nafion[®] para uso como eletrólito sólido, foram seguidos dois procedimentos distintos, baseados nas recomendações do fabricante [41] e trabalhos de diversos outros autores [29, 33, 34, 39], denominados: tratamento ácido e tratamento alcalino.

Para evitar acondicionar as membranas hidratadas, de modo que elas perdessem suas propriedades, os tratamentos foram realizados logo antes da sua utilização na montagem dos sensores, para ambos os casos.

Tratamento ácido

As amostras foram rinsadas em água destilada e imersas em solução fervente de ácido nítrico, reagente 4 da Tabela III.2, na concentração de 30%p. por 15 minutos e, então, foram imediatamente imersas em água destilada em ebulição por 5 minutos, para remoção de impurezas e contaminações.

A hidratação foi, então, conduzida em solução de ácido sulfúrico, reagente 5 da Tabela III.2, em ebulição, na concentração de 0,5 mol/L por 1 hora e 15 minutos. Logo em seguida as membranas foram lavadas em água destilada para remoção de excessos de ácido sulfúrico e secas em papel filtro.

Tratamento alcalino

Neste procedimento, as amostras passaram pelo mesmo processo de remoção de impurezas do tratamento ácido, ou seja, foram rinsadas em água destilada e imersas em solução fervente de ácido nítrico, reagente 4 da Tabela III.2, na concentração de

30%p. por 15 minutos e, então, foram imediatamente imersas em água destilada em ebulição por 5 minutos.

Após a limpeza, as membranas foram imersas em solução em ebulição de hidróxido de sódio, reagente 6 da Tabela III.2, na concentração de 0,1 mol/L por um período de 2 horas e 15 minutos. Logo em seguida, as membranas foram lavadas em água destilada para remoção de excesso de hidróxido de sódio e secas em papel filtro.

III.1.2.4. Montagem do Sensor Eletroquímico de Eletrólito Sólido NAFION

A montagem do sensor foi projetada de maneira que haja dois eletrodos iguais em área e espessura, conforme item III.1.2.1., separados pela membrana polimérica de Nafion[®], formando uma pequena célula eletroquímica de eletrólito sólido. A Figura III.4 mostra um desenho esquemático da montagem.

Na construção proposta, o eletrodo tipo A possui uma das faces em contato com a membrana de Nafion[®] e, externamente, outra face livre que estará em contato com algum meio onde haja geração, adsorção e permeação de hidrogênio no dispositivo, funcionando como porta de entrada do hidrogênio no sensor.

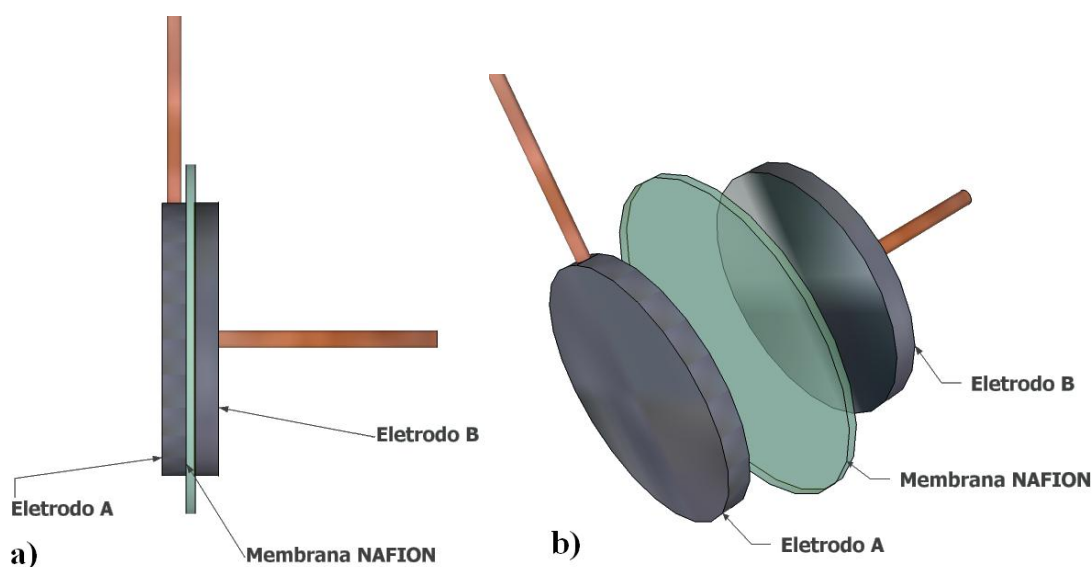


Figura III.4 – Desenho esquemático da montagem do sensor eletroquímico de eletrólito sólido, onde: a) vista lateral; b) vista explodida.

A membrana polimérica de Nafion[®], que funciona como eletrólito sólido, foi dimensionada para estar em contato íntimo com uma face de cada eletrodo, do tipo A e do tipo B, sem que haja contato direto entre estes, de modo que não ocorra curto

circuito. Para isso, o diâmetro da membrana é maior que o dos eletrodos, o que pode ser verificado na Figura III.4.

A partir dos contatos elétricos, é possível realizar medições elétricas, como diferença de potencial (V) ou corrente elétrica (A).

As superfícies de contato com o eletrólito sólido de Nafion[®], tanto no eletrodo do tipo A quanto no tipo B, foram, para alguns casos, eletrodepositadas com paládio, conforme o item III.1.2.2., ou seja, foram estudados sensores com e sem superfície paladizada em contato com o eletrólito sólido. A superfície livre do eletrodo tipo A não recebeu eletrodeposição.

A hipótese sobre o funcionamento do sensor eletroquímico proposto da qual se partiu para a sua concepção é de que o hidrogênio atômico H^0 proveniente das reações ocorridas na solução catódica e adsorvido na superfície livre do eletrodo tipo A, se difunda através da estrutura deste, atingindo a membrana de Nafion[®], onde pode ser oxidado. Ao passo que ocorre a oxidação do hidrogênio na superfície do eletrodo tipo A, uma redução ocorre na superfície do eletrodo tipo B em contato com a membrana. Assim, um elétron é transferido do eletrodo tipo A para o tipo B para cada hidrogênio oxidado, gerando uma corrente elétrica entre os eletrodos do sensor. A corrente elétrica pode ser medida e será função do fluxo de hidrogênio difundido através do eletrodo tipo A.

III.1.2.5. Montagem da Célula de Ensaio

O objetivo principal da montagem da célula, conforme esquematizado no item III.1.1.4. e na Figura III.1, é poder realizar ensaios de permeação em paralelo no sensor eletroquímico de eletrólito sólido e em uma membrana de permeação (MP) de uma célula de DEVANATHAN *et al.* [3], funcionando esta como experimento de controle. Para isso, foi utilizada uma célula de DEVANATHAN *et al.* [3] modificada, de maneira que, no compartimento catódico da célula, fosse possível acoplar o sensor eletroquímico de eletrólito sólido.

O compartimento catódico contém o eletrólito onde, em contato com a superfície dos eletrodos, ocorre a geração de hidrogênio e sua permeação, tanto através de uma MP para o compartimento anódico da célula, quanto através de um dos eletrodos do sensor em questão. A Figura III.5 mostra esquematicamente o fluxo de hidrogênio gerado no compartimento catódico.

Dessa maneira, é possível criar, no compartimento catódico, condições eletroquímicas de geração, adsorção e difusão de hidrogênio idênticas para o sensor proposto e para a MP, para assim realizar a medição da corrente de permeação de hidrogênio pelo método de DEVANATHAN *et al.* [3] em paralelo à medição via sensor eletroquímico de Nafion®.

Considerando que o método de medida de permeação de hidrogênio em membranas metálicas de DEVANATHAN *et al.* [3] é uma maneira bastante consolidada e aceita para esse tipo de ensaio, os resultados (curvas de permeação de hidrogênio) medidos com o sensor eletroquímico de Nafion® podem ser comparados aos resultados obtidos com aquele método.

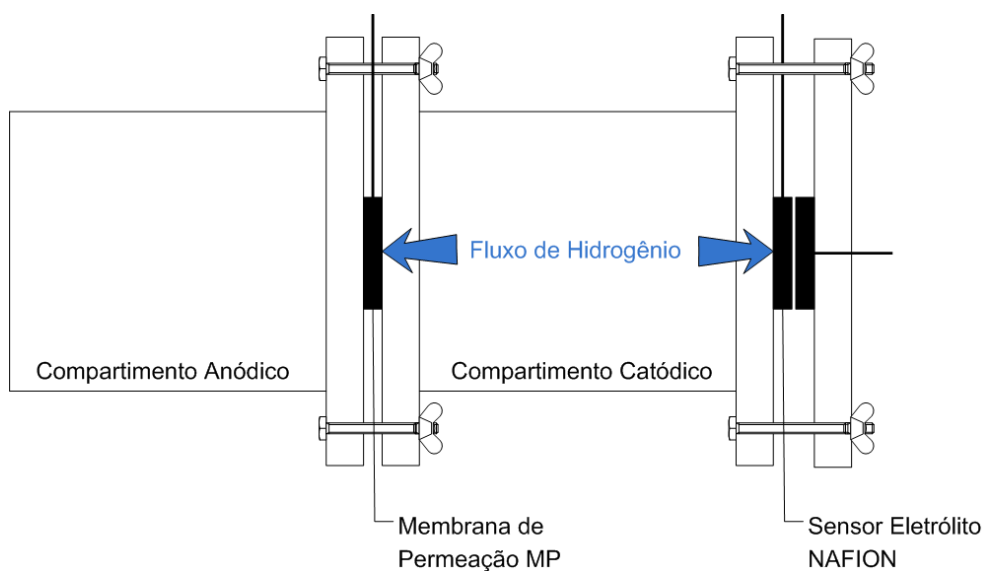


Figura III.5 – Desenho esquemático da montagem da célula de ensaio e do fluxo de hidrogênio gerado no compartimento catódico.

Como MP da célula de DEVANATHAN *et al.* [3], utilizou-se um eletrodo tipo A, citado no item III.1.2.1, sem eletrodeposição de paládio, de forma que uma das faces estaria em contato com o eletrólito do compartimento catódico e a outra com o eletrólito do compartimento anódico.

O sensor eletroquímico proposto foi montado com a face livre (externa) do eletrodo tipo A, conforme item III.1.2.4., também em contato com o compartimento catódico da célula.

A célula permite que o eletrólito seja colocado e retirado do compartimento catódico a qualquer instante, possibilitando realizar ensaios sem geração de hidrogênio com o sensor e também iniciar e cessar a hidrogenação em determinados momentos.

A área útil, a mesma para o sensor de Nafion[®] e para a MP, em contato com o eletrólito do compartimento catódico, é de 2,55 cm².

A célula de ensaio foi utilizada tanto para ensaios de estabilidade do sensor eletroquímico, sem nenhuma solução nos compartimentos, quanto para os ensaios de permeação de hidrogênio, quando as soluções são colocadas em contato com os eletrodos nos compartimentos anódico e catódico.

As soluções e condições eletroquímicas utilizadas nos compartimentos da célula serão discutidas mais adiante no item III.1.2.7.

III.1.2.6. Ensaios de Estabilização

Com o intuito de testar a estabilidade inicial do sensor eletroquímico de eletrólito sólido proposto neste trabalho, medidas amperométricas entre os eletrodos foram realizadas logo da montagem do sensor, ou seja, a partir do momento em que os eletrodos são colocados em contato com a membrana de Nafion[®], formando uma célula eletroquímica.

A medida de corrente elétrica foi realizada com o sensor já montado na célula de ensaio, conforme item III.1.1.4, porém sem nenhuma adição de solução no compartimento catódico, ou seja, sem geração de hidrogênio.

O acompanhamento da estabilização da corrente foi feito com um Multímetro digital com aquisição de dados Agilent 3441A, mostrado esquematicamente na Figura III.8, por um período de, no mínimo 24 horas, antes dos ensaios de permeação de hidrogênio.

Foi testada a estabilidade do sensor eletroquímico de Nafion[®] montado sem e com eletrodeposição de paládio, de acordo com o item III.1.2.2, cada um deles variando o tratamento utilizado na membrana polimérica (ácido e alcalino), de acordo com o item III.1.2.3.

III.1.2.7. Ensaios de Permeação de Hidrogênio

Para os ensaios de permeação de hidrogênio, através da técnica de DEVANATHAN *et al.* [3] em paralelo à hidrogenação do sensor eletroquímico de eletrólito sólido, são colocadas na célula de ensaio: a solução oxidante (compartimento anódico) e a solução hidrogenante (compartimento catódico).

Inicialmente, foi colocada, no compartimento anódico, uma solução alcalina de NaOH na concentração de 1 mol/L (pH de aproximadamente 13). O potenciostato foi ligado aos eletrodos, medindo o potencial da MP em contato com o eletrólito. Esperou-se até 24h para que ocorresse a estabilização do potencial de corrosão para, então, polarizar a MP anodicamente a um potencial de 100 mV acima do potencial de corrosão, criando condições eletroquímicas para oxidação do hidrogênio permeado através de MP. Dessa maneira, mediu-se a corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho, no caso a MP, e o contraeletrodo (CE) de platina, proporcional ao fluxo de hidrogênio difundido através da MP, por meio de um multímetro, gerando uma curva de permeação de hidrogênio. A Figura III.6 mostra o esquema da montagem do sistema de controle e medição do compartimento anódico da célula de ensaio.

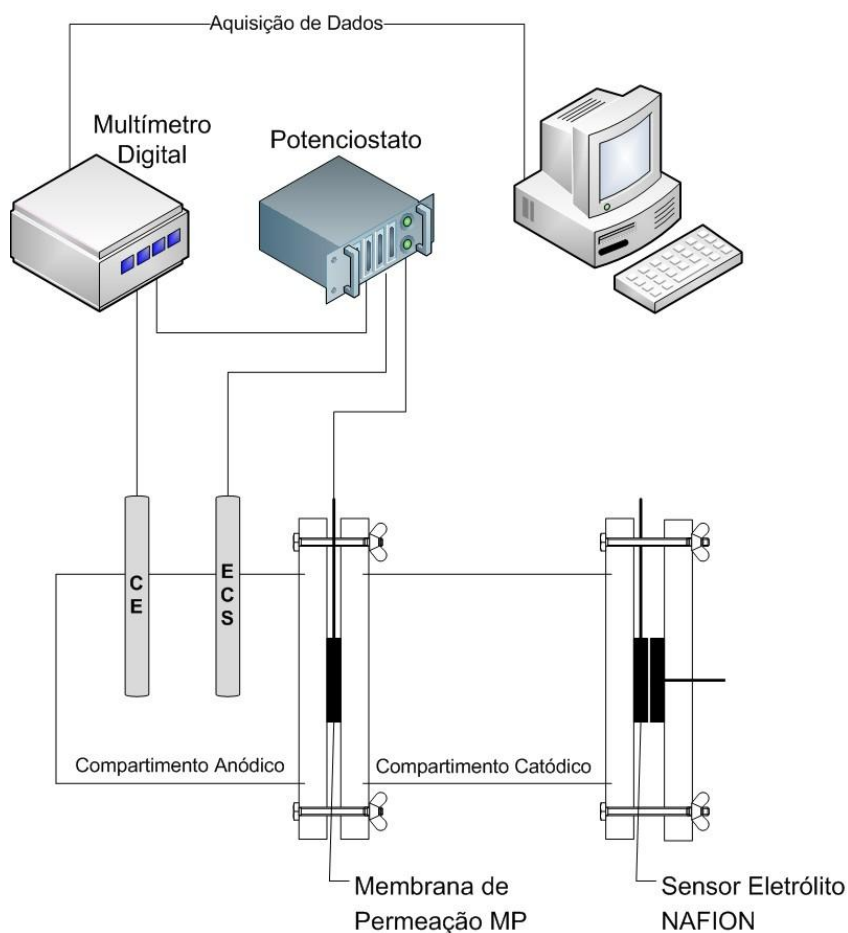


Figura III.6 – Esquema de montagem do sistema de controle e medição do compartimento anódico da célula de ensaio.

Após o procedimento acima citado, foi adicionada no compartimento catódico uma solução hydrogenante contendo 5% de cloreto de sódio e 0,5% de ácido acético e concentrações de tiosulfato de sódio variando entre 10^{-3} e 10^{-2} mol/L (pH 3).

A solução hydrogenante proposta gera H_2S na interface metal/eletrolito, que inibe a recombinação do hidrogênio atômico adsorvido na superfície em H_2 , promovendo a permeação através da membrana, de acordo com o item II.1.3.

Para criar diferentes condições eletroquímicas de hidrogenação no compartimento catódico, além da variação da concentração de tiosulfato de sódio, foram realizadas diferentes polarizações catódicas, atingindo potenciais de até -1200 mV ECS. Para isso foi utilizado um potenciostato ligado em paralelo aos eletrodos de trabalho (MP e eletrodo A do sensor proposto). A Figura III.7 mostra o esquema de montagem do sistema.

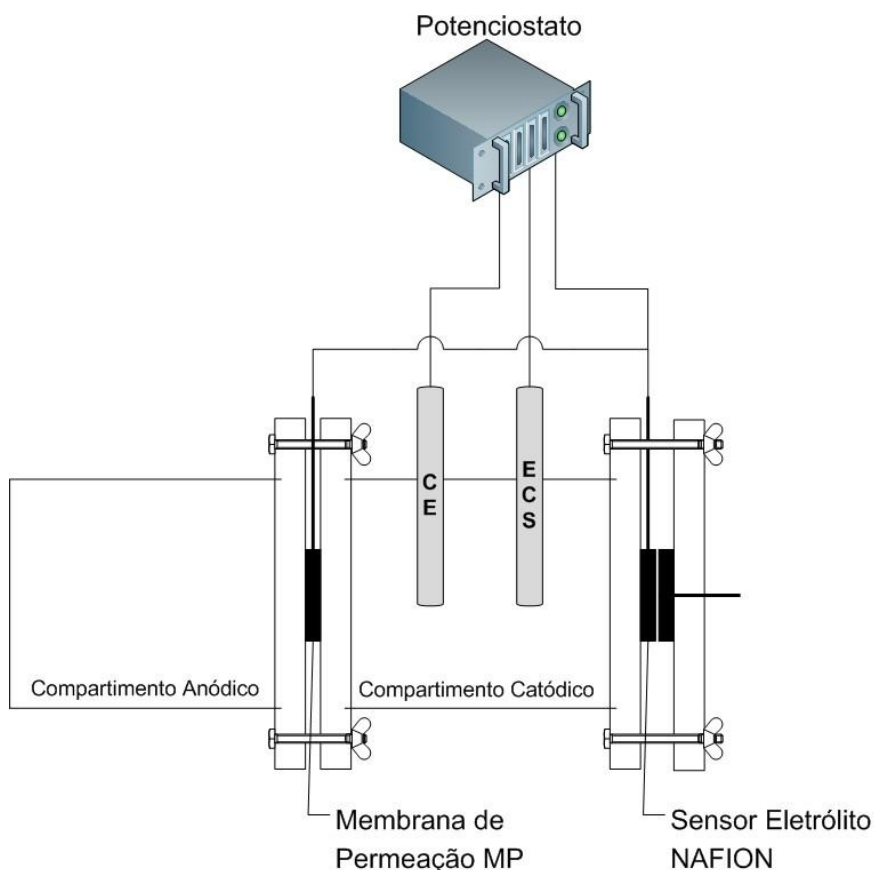


Figura III.7 – Esquema de montagem do sistema de controle e medição do compartimento catódico da célula de ensaio.

O objetivo principal da configuração do ensaio de permeação de hidrogênio é criar condições eletroquímicas hydrogenantes idênticas para a MP da célula de

DEVANATHAN *et al.* [3] e para o sensor eletroquímico de eletrólito sólido. Dessa maneira, é possível comparar as curvas de permeação de hidrogênio na MP com a resposta do sensor em questão.

As respostas amperométricas do sensor eletroquímico de Nafion[®] foram medidas com um amperímetro digital com aquisição de dados, ligado aos contatos elétricos do sensor proposto, conforme a Figura III.8.

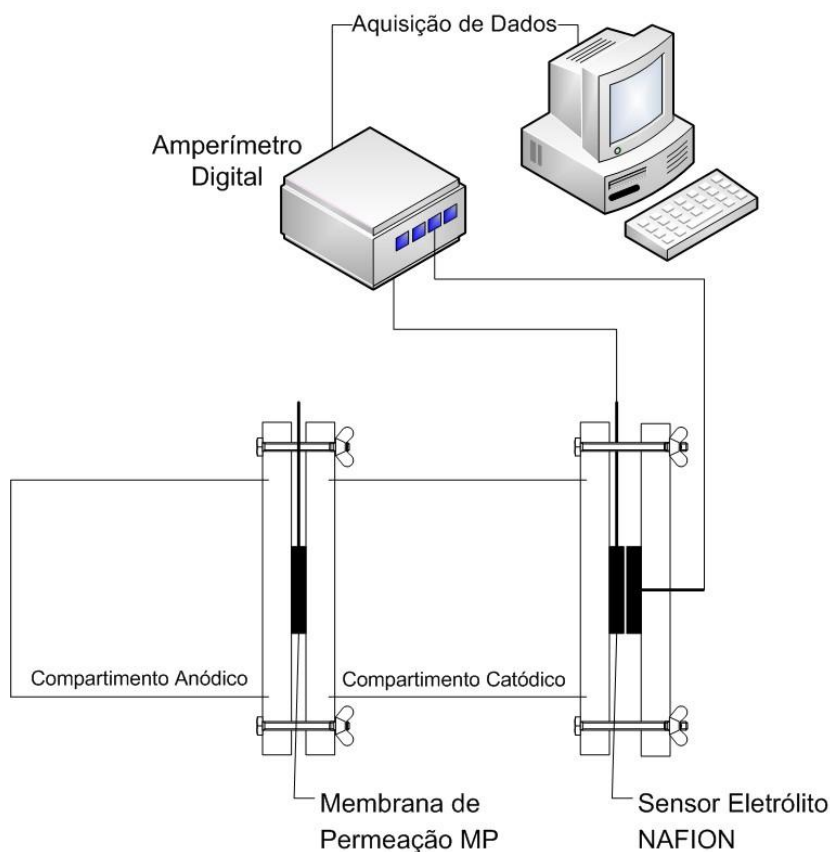


Figura III.8 – Esquema de montagem do sistema de medição das respostas amperométricas do sensor eletroquímico de eletrólito sólido.

III.2. PARTE 2 – Sensor Bimetálico

III.2.1. Materiais

III.2.1.1. Pares Bimetálicos

Para a fabricação de pares bimetálicos foram utilizados arames de Cromel, liga de Cr 10%p e Ni 90%p, normalmente empregados na fabricação de termopares, e de níquel puro (99%), ambos com diâmetro de 3 mm. Para a montagem do sensor com uso

de solda TIG, foram utilizadas varetas de Níquel puro (99%), especificação ER-NI-99, com diâmetro de 2,4 mm.

III.2.1.2. Membrana de Permeação de Hidrogênio

A membrana de permeação (MP) à qual o sensor bimetálico foi acoplado, foi fabricada em aço carbono ASTM 1020, cuja composição nominal encontra-se na Tabela III.1, do item III.1.1.1. Utilizou-se o material proveniente de chapa e de tarugo de 2 ¼” de diâmetro.

Para a fabricação da MP que divide os compartimentos anódico e catódico (técnica de DEVANATHAN *et al.* [3]) foi fabricada com o mesmo material, a partir de um tarugo de 1 ¼” de diâmetro.

Para os contatos elétricos foram utilizados arames de cobre.

III.2.1.3. Células de Ensaio

A célula de ensaio foi a mesma célula de DEVANATHAN *et al.* [3] modificada, mostrada no item III.1.1.4, porém com um acoplamento projetado para comportar o sensor bimetálico e também uma estrutura para montagem de isolamento térmico na parte externa do dispositivo. A Figura III.9 mostra um esquema de montagem da célula.

Os eletrodos de referência utilizados foram sempre os de calomelano saturado (ECS), assim como os contraeletrodos (CE) foram sempre de platina (Pt).

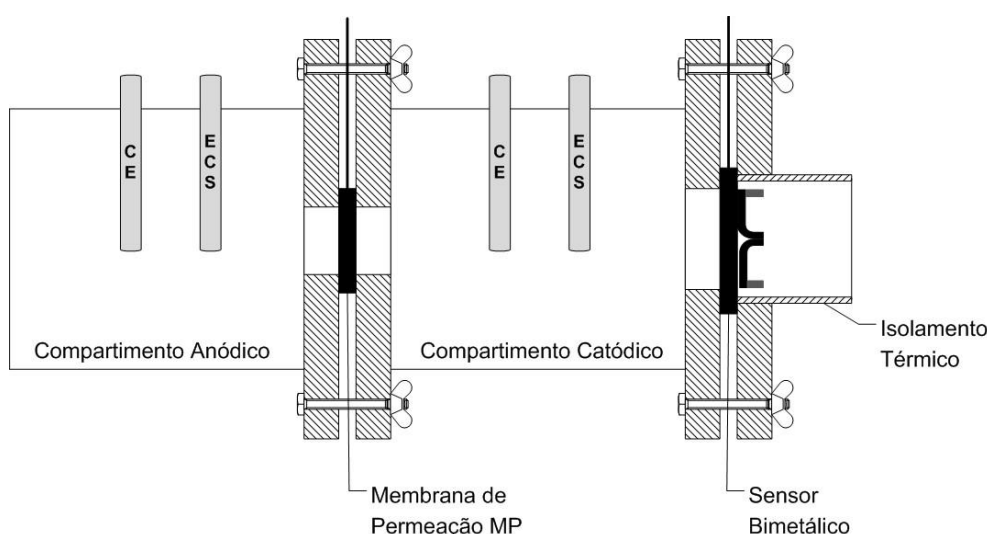


Figura III.9 – Esquema de montagem da célula de DEVANATHAN *et al.* [3] modificada para acoplar o sensor de junções bimetálicas.

III.2.1.4. Aparelhos de Controle, Medição e Aquisição de Dados

Os aparelhos de medição, controle e aquisição de dados são os mesmos dos ensaios com o sensor eletroquímico de eletrólito sólido, citado na Parte I deste capítulo, mais especificamente no item III.1.1.5.

III.2.1.5. Reagentes Químicos

Os reagentes químicos utilizados para os ensaios com o sensor bimetálico estão contidos na Tabela III.2 do item III.1.1.2. As soluções preparadas a partir dos reagentes serão discutidas mais adiante neste capítulo.

III.2.2. Metodologia

III.2.2.1. Preparação das Membranas de Permeação

Os sensores de junções bimetálicas foram montados sobre uma membrana metálica, em forma de chapa, sujeita à permeação de hidrogênio em contato com o compartimento catódico da célula de ensaio.

Foram fabricadas membranas de dois tipos, ambos do mesmo material, aço carbono, conforme item III.2.1.2. O primeiro foi feito a partir de chapa de 3 mm de espessura, cortada em formato quadrado de 68 mm x 68 mm. O outro tipo foi fabricado a partir de um tarugo, de onde foram cortados e usinados discos com diâmetro de 56 mm. Os discos foram retificados em retífica plana até a espessura de 2,8 mm.

A chapa em formato quadrado foi projetada para utilização nos sensores montados com solda no estado sólido, discutidos mais a frente. Sua espessura é ligeiramente maior para compensar uma perda de espessura na soldagem. Após a montagem, a face da membrana que estaria em contato com o eletrólito do compartimento catódico foi lixada com lixa de granulometria 600.

Já a membrana em formato de disco foi utilizada nos sensores montados a partir de solda TIG. Uma das faces dos discos, a qual estaria em contato com o eletrólito do compartimento catódico foi lixada com lixa de granulometria 600 após a montagem do sensor bimetálico.

Às chapas, foram conectados arames de cobre para contato elétrico.

Os dois diferentes procedimentos de soldagem e a montagem dos sensores bimetálicos serão discutidos mais adiante, ainda neste item.

III.2.2.2. Preparação dos Pares Bimetálicos

O sensor bimetálico, conforme a construção sugerida por CORREA [2], é composto por dois pares bimetálicos, um denominado par de medição (PM) e outro par de referência (PR). Ambos devem ser fabricados a partir dos mesmos materiais.

Sendo assim, foram montados pares semelhantes para uso como PM e PR. Os materiais empregados na fabricação dos pares bimetálicos foram o Cromel e o Níquel puro, conforme discriminado no item III.2.1.1.

A montagem se deu a partir de arames com diâmetro de 3 mm de ambos os materiais. Para a montagem de um par, uniu-se então um arame de Cromel e um arame de Níquel puro através de soldagem por resistência elétrica, fazendo-se uma união em ângulo de 90°. Então a ponta soldada recebeu acabamento com lixa. A Figura III.10 mostra um esquema de montagem e uma foto de um par bimetálico básico para uso como PM ou PR.

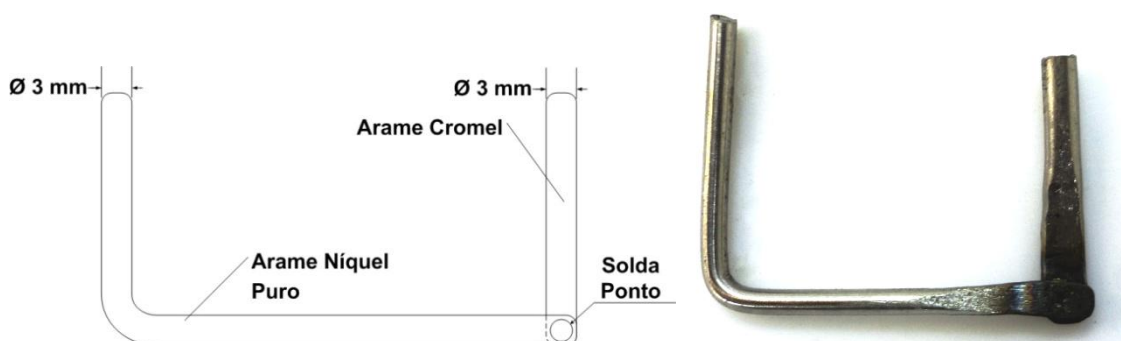


Figura III.10 – *Esquerda*: Esquema de fabricação dos pares bimetálicos básicos; *Direita*: Foto de um par bimetálico básico.

III.2.2.3. Montagem dos Pares de Medição

De acordo com CORREA [2], o PM deve ser montado de forma que se garanta a continuidade metalúrgica entre a rede cristalina do material do par bimetálico e da superfície sob permeação de hidrogênio a ser medida. Para isso, neste trabalho foram utilizados dois processos de soldagem do PM à membrana de permeação, um por difusão no estado sólido e outro TIG a serem descritos a seguir.

Para ambos os processos, o arame de níquel puro do PM foi soldado à membrana de permeação de aço carbono, ou seja, a continuidade metalúrgica se deu entre o níquel puro e o aço carbono.

Processo de Soldagem por Difusão no Estado Sólido

Neste processo, o PM, fabricado conforme item III.2.2.2, foi soldado à uma das superfícies da membrana de permeação quadrada descrita no item III.2.2.1 através da difusão no estado sólido.

Para isso, foi criado um plano na parte inferior o par bimetálico de modo que ele tivesse uma superfície de contato com a chapa de aço carbono. Esse plano e uma das superfícies da membrana de permeação foram preparados com lixa de granulometria 1200.

Imediatamente após, o arame foi acoplado à chapa de aço e pressionado contra esta por uma barra aparafusada, de modo que as superfícies de contato ficassem intimamente ligadas, permitindo a difusão dos materiais para promover a soldagem.

O conjunto foi então levado a um forno com temperatura de 950°C por um tempo de 6 horas. Após esse tempo, foi resfriado lentamente dentro do forno, até que atingisse a temperatura ambiente.

Após a remoção do conjunto do forno, a barra aparafusada foi removida, assim como a escória remanescente no conjunto, através de jato de granalha.

Assim, foi possível obter a continuidade metalúrgica entre o PM e a chapa de aço, sem fusão de nenhum dos materiais, através da difusão no estado sólido de um metal no outro.

A Figura III.11 mostra uma foto do conjunto montado antes de ir ao forno e a Figura III.12 uma foto após o processo de soldagem.



Figura III.11 – Foto da montagem do conjunto MEMBRANA AÇO + PAR BIMETÁLICO + PRENEDORES antes de ir ao forno para soldagem por difusão no estado sólido.



Figura III.12 – Foto do par bimetalico soldado por difusão no estado sólido à membrana de aço, após decapagem e jato de granalha.

Processo de Soldagem TIG

Para a montagem do PM a partir de processo de solda TIG (*Tungsten Inert Gas*), um cordão de solda de níquel puro foi feito sobre a chapa em forma de disco de aço carbono, descrita no item III.2.2.1. No final do passe do cordão de solda, foi soldado um arame de cromel verticalmente.

O cordão de níquel puro foi feito com varetas ER-NI-99, de diâmetro de 2,4 mm, por processo TIG com corrente contínua e gás de proteção argônio.

Com esta configuração, o cordão de níquel puro acoplado ao arame de cromel sobre a chapa de aço carbono forma um par bimetálico que será o PM do sensor de junções bimetálicas. A Figura III.13 mostra a fotografia de um PM soldado por processo TIG.



Figura III.13 – Foto da montagem do Par de Medição a partir de processo de solda TIG. O cordão é feito a partir de vareta de Ni puro, no final deste (à direita) é soldado verticalmente o arame de Cromel.

III.2.2.4. Montagem Final do Sensor de Junções Bimetálicas

Ao PM já soldado à membrana de permeação, tanto para solda por difusão no estado sólido quanto TIG, foi instalado um par de referência (PR), cuja função é compensar os efeitos das variações de temperatura às quais o conjunto está sujeito, permitindo a medição de uma variação de potencial elétrico em função da quantidade de hidrogênio permeada através da membrana de aço, conforme descreve CORREA [2].

O PR é um par bimetálico básico, descrito no item III.2.2.2, instalado em paralelo ao PM. Uma conexão elétrica, através de um terminal aparafusado, foi feita entre os contatos do arame de níquel puro do PM e do PE, enquanto os contatos dos arames de cromel dos pares bimetálicos ficaram livres para a conexão com o aparelho de medida, no caso um voltímetro.

Para minimizar os efeitos de diferentes resistências térmicas entre o PM e o PR, que resultariam em uma diferença de potencial elétrico entre os pares bimetálicos, o PR foi colocado o mais próximo possível do PM e da chapa de aço, sem que ocorresse curto circuito.

A montagem final dos conjuntos de sensores de junções bimetálicas soldados por difusão no estado sólido e por processo TIG são mostradas na Figura III.14.



Figura III.14 – Fotos dos sensores de junções bimetálicas montados, onde: a) soldado por difusão no estado sólido; b) soldado por TIG.

III.2.2.5. Montagem da Célula de Ensaio

A célula de ensaio do sensor de junções bimetálicas foi montada exatamente como a célula de ensaio do sensor eletroquímico de eletrólito sólido, conforme descrito no item III.1.2.5, porém foi acoplado ao compartimento catódico o sensor bimetalítico em questão.

Sendo assim, o funcionamento da célula é exatamente o mesmo em relação à célula utilizada no sensor de Nafion, incluindo a geração de hidrogênio e a possibilidade de retirada e inserção de solução no compartimento catódico a qualquer momento.

Todavia, na parte externa ao lado da célula onde é acoplado o sensor bimetalítico, foi utilizado isolamento térmico em lã de vidro, para evitar que variações bruscas de temperatura externa pudessem influenciar nas respostas do sensor.

Como MP da célula de DEVANATHAN *et al.* [3], utilizou-se um eletrodo tipo A, citado no item III.1.2.1, sem eletrodeposição de paládio, de forma que uma das faces estaria em contato com o eletrólito do compartimento catódico e a outra com o eletrólito do compartimento anódico. A área útil desta MP é de $2,55 \text{ cm}^2$.

A área útil da interface de contato com a solução do compartimento catódico da MP dos sensores bimetálicos é de $14,5 \text{ cm}^2$.

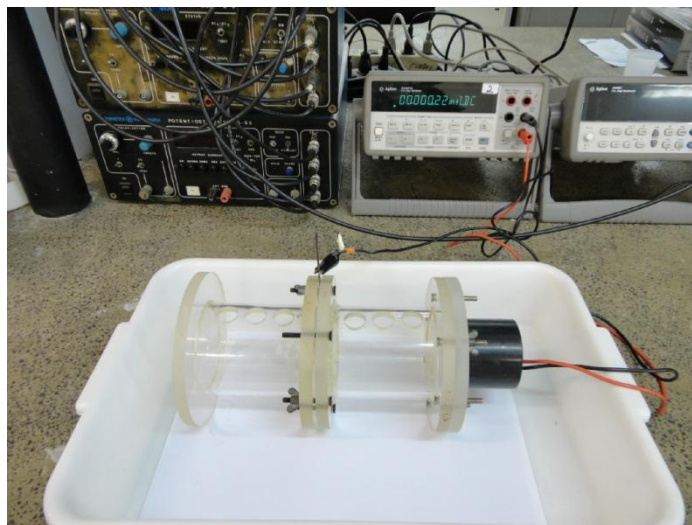


Figura III.15 – Foto da montagem da Célula de DEVANATHAN *et al.* [3] modificada para acoplar o sensor de junções bimetálicas.

A célula de ensaio foi utilizada dessa maneira para os ensaios de estabilidade térmica do sensor de junções bimetálicas, bem como para os ensaios de permeação de hidrogênio em paralelo com a técnica de DEVANATHAN *et al.* [3].

III.2.2.6. Ensaios de Estabilidade Térmica

Foram realizados ensaios de estabilidade térmica nos sensores de junções bimetálicas de modo a determinar as repostas do sensor às variações de temperatura.

Os ensaios consistiram em inserir no compartimento catódico da célula, onde está acoplado o sensor, uma solução inerte, no caso, água destilada e variar a temperatura da solução, medindo a variação de potencial elétrico entre os terminais do sensor bimetálico, com o uso de um voltímetro com aquisição de dados.

Um conjunto com resistência elétrica, termopar e termostato foi utilizado para aquecer e manter a solução a temperaturas determinadas por um dado período de tempo.

As temperaturas às quais o sensor de junções bimetálicas foi submetido variaram entre a temperatura ambiente e 40°C .

III.2.2.7. Ensaios de Permeação de Hidrogênio

A metodologia de ensaio de permeação de hidrogênio com o sensor de junções bimetálicas é exatamente igual à utilizada para o sensor eletroquímico de eletrólito sólido, descrita em detalhes no item III.1.2.7 deste trabalho.

Para a medição das respostas em potencial elétrico do sensor bimetálico, utilizou-se um voltímetro digital com aquisição de dados para um microcomputador, conforme demonstra a Figura III.16.

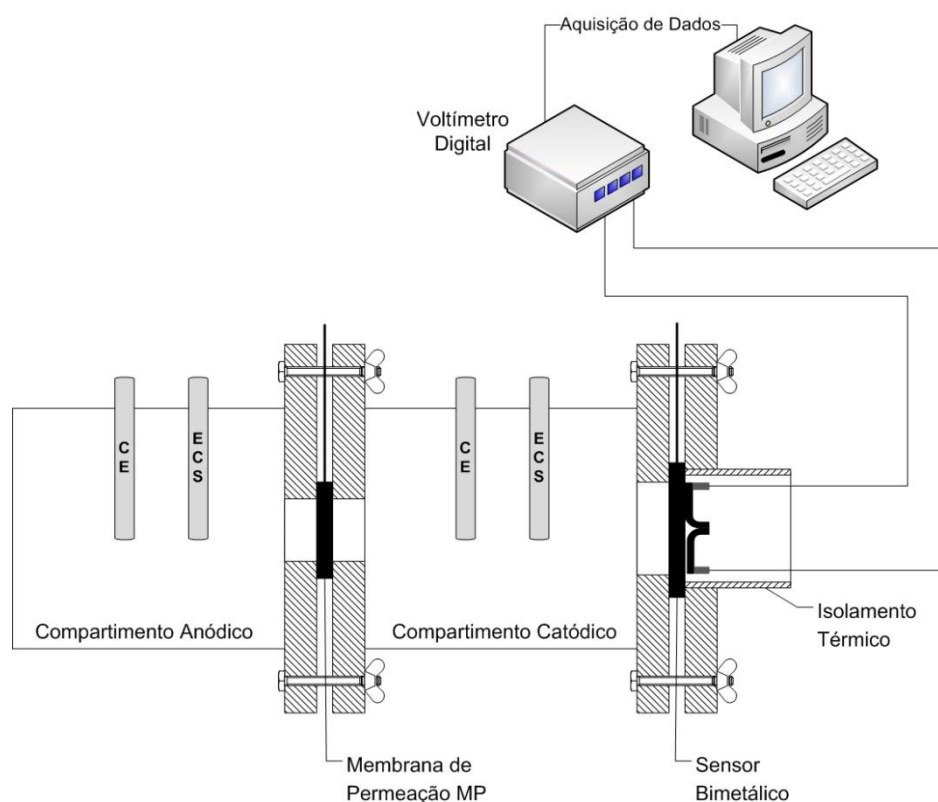


Figura III.16 – Esquema de montagem do sistema de medição das respostas do sensor de junções bimetálicas.

CAPÍTULO IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. PARTE 1 – Sensor Eletroquímico de Eletrólito Sólido

IV.1.1. Ensaios de Estabilização

A estabilização amperométrica do sensor é importante, pois outros fenômenos eletroquímicos que geram corrente elétrica entre os eletrodos do dispositivo, como a corrosão dos eletrodos, por exemplo, podem interferir na medida de corrente de permeação de hidrogênio.

Nesta estabilização deve ocorrer um decaimento da corrente medida entre os eletrodos a um valor aproximadamente nulo, ou seja, os eletrodos devem entrar em equilíbrio eletroquímico com o eletrólito sólido.

A Figura IV.1 mostra a estabilização amperométrica do sensor eletroquímico de eletrólito sólido sem eletrodeposição de paládio nos eletrodos com o Nafion[®] hidratado tanto pelo tratamento ácido quanto pelo tratamento alcalino, citados no item III.1.2.3.

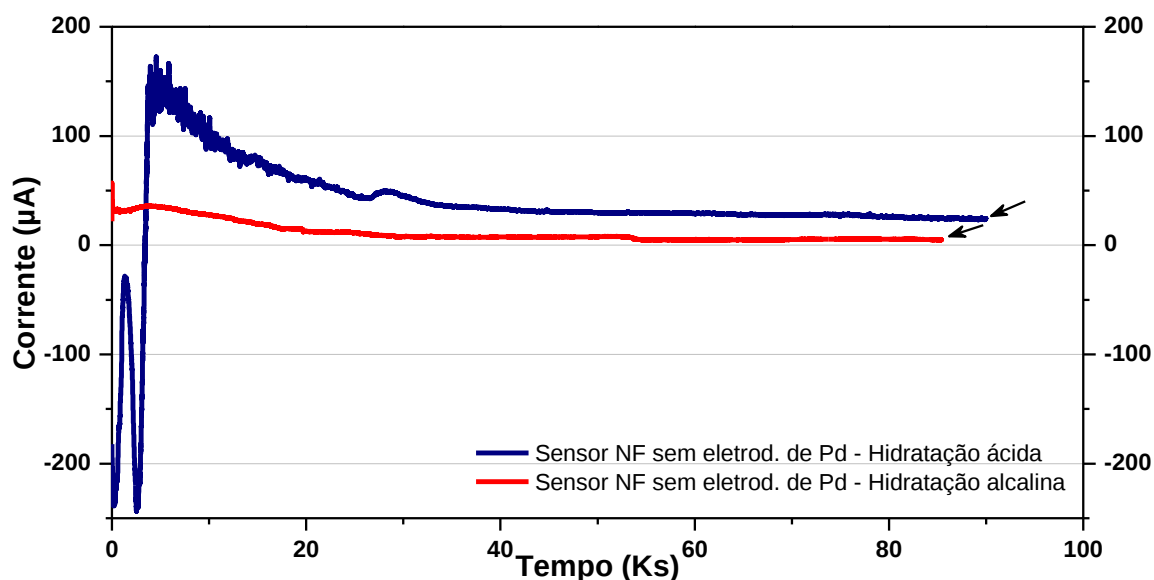


Figura IV.1 – Gráfico da estabilização da corrente do sensor eletroquímico de eletrólito sólido sem eletrodeposição de paládio nos eletrodos para os tratamentos ácido e alcalino do Nafion[®]. As setas apontam uma corrente residual.

Neste caso, o sensor montado com Nafion[®] hidratado com ácido apresenta correntes de mais alto valor (até $\pm 250 \mu\text{A}$) e a sua estabilização tende a levar um tempo maior que no caso dos sensores com Nafion[®] alcalino.

Todavia, em ambos os casos (Nafion[®] ácido e alcalino), para o tempo analisado, uma corrente residual ficou evidente, apontada pelas setas na Figura IV.1. Para o tratamento ácido, a corrente residual é da ordem de $20 \mu\text{A}$, enquanto que para o tratamento alcalino, da ordem de $5 \mu\text{A}$. Assim, se associarmos essa corrente residual a um processo corrosivo dos eletrodos, é possível afirmar que no sensor montado com Nafion[®] hidratado com ácido, esse processo é mais intenso.

Já a Figura IV.2 mostra a estabilização amperométrica do sensor eletroquímico de eletrólito sólido com eletrodeposição de paládio na superfície dos eletrodos, conforme descreve o item III.1.2.2, tanto para a hidratação ácida quanto alcalina para o Nafion[®].

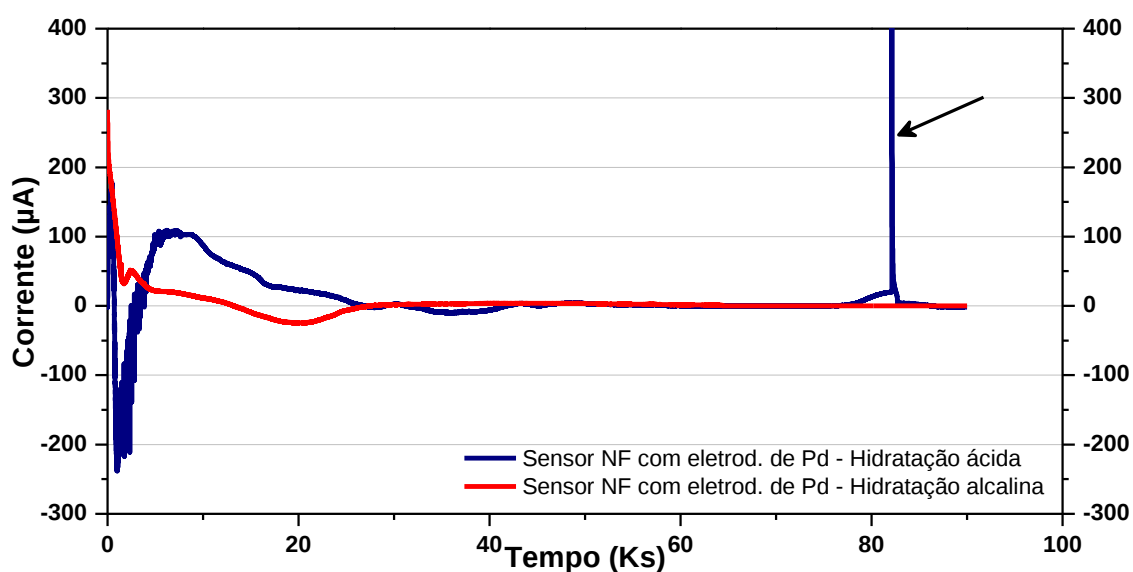


Figura IV.2 – Gráfico da estabilização da corrente do sensor eletroquímico de eletrólito sólido com eletrodeposição de paládio nos eletrodos para os tratamentos ácido e alcalino do Nafion[®]. A seta aponta um pico de corrente associado à corrosão localizada dos eletrodos.

No período analisado, cerca de 25 horas, o sensor com paládio montado com Nafion[®] hidratado com ácido apresenta corrente que tende a se estabilizar após a montagem em um período mais longo entre o sensor montado com Nafion[®] hidratado com tratamento alcalino.

Porém, no caso dos sensores com paládio, não se observou qualquer corrente residual após o período de estabilização, ou seja, as correntes permaneceram aproximadamente nulas, sugerindo que houve um equilíbrio e que possíveis processos de corrosão não ocorrem.

Em todo caso, foi medido um pico de corrente em um determinado tempo na estabilização do sensor montado com Nafion[®] ácido, apontado pela seta na Figura IV.2, que pode estar associado a algum processo de corrosão localizada nos eletrodos, como por exemplo, um pite na camada de paládio.

Quando se compara os resultados da estabilização entre os sensores com e sem eletrodeposição de paládio, nota-se que, apesar de os valores entre os quais oscilam as correntes durante a estabilização serem da mesma ordem de grandeza para qualquer uma das construções, a estabilização da corrente para os sensores montados com a eletrodeposição de paládio apresenta correntes nulas no fim do ensaio, indicando que os processos corrosivos são menos intensos do que no caso dos dispositivos montados sem a eletrodeposição de paládio.

Após os ensaios de estabilização, os sensores foram desmontados e as membranas de Nafion[®] foram removidas para análise de seu estado geral. A Figura IV.3 mostra fotografias das membranas.

As membranas de Nafion[®] retiradas dos sensores sem eletrodeposição de paládio, mostradas nos itens a) e b) da Figura IV.3, apresentaram uma coloração alaranjada, proveniente da absorção de produtos de corrosão dos eletrodos. Nota-se que essa coloração é bem mais marcante no caso da membrana ácida.

Da mesma maneira, as membranas retiradas dos sensores que receberam eletrodeposição de paládio nos eletrodos, mostradas nos itens c) e d) da Figura IV.3, apresentaram uma coloração alaranjada. Nesse caso, também é possível notar que a membrana que foi hidratada com ácido apresentou uma absorção maior destes produtos de corrosão do que a membrana que foi hidratada com o tratamento alcalino, dado que sua coloração é mais acentuada.

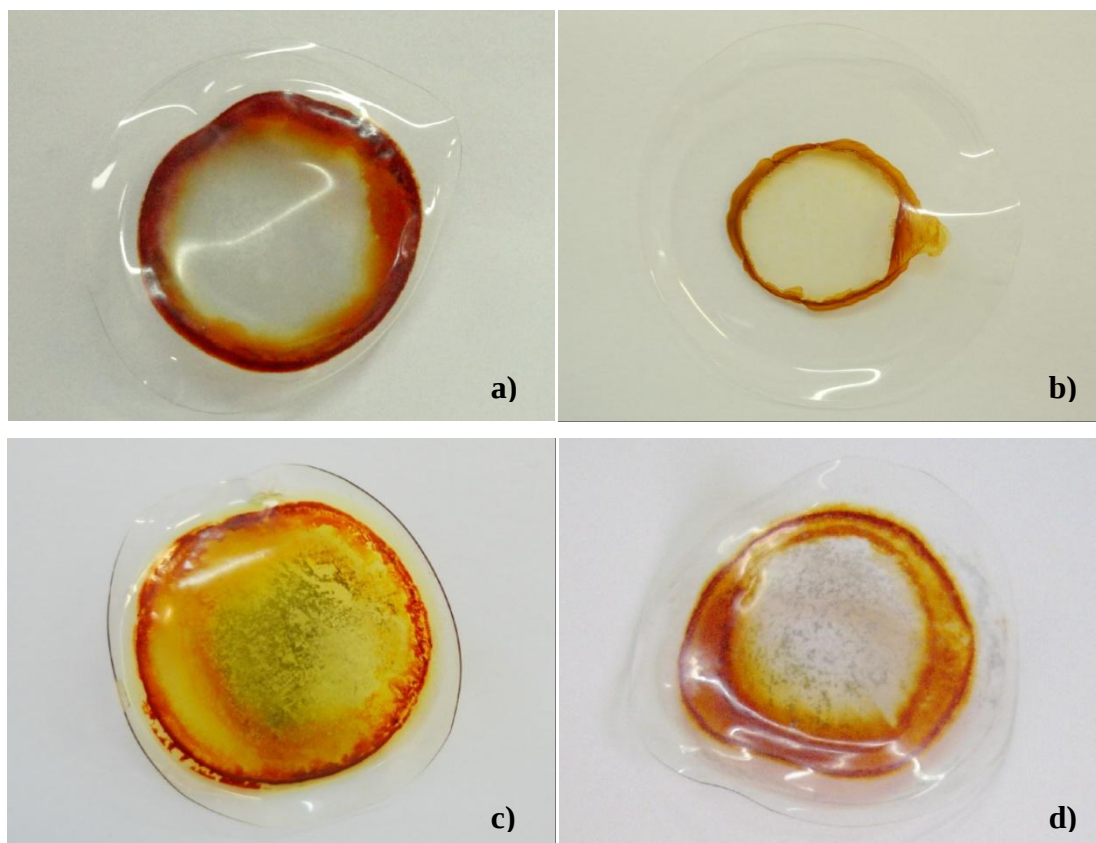


Figura IV.3 – Fotos das membranas de Nafion[®], após ensaios de estabilização. Retiradas dos sensores sem eletrodeposição de Pd, onde: *a)* membrana hidratada com tratamento ácido; *b)* membrana hidratada com tratamento alcalino. Retiradas dos sensores que receberam eletrodeposição de Pd, onde: *c)* hidratada com tratamento ácido; *d)* membrana hidratada com tratamento alcalino.

Bozzini *et al* [44] estudaram a corrosão de eletrodos metálicos em células a combustível de eletrólito sólido de Nafion[®] e a absorção dos produtos de corrosão pela membrana.

De acordo com os autores [44], a corrosão de eletrodos metálicos é uma das causas mais comuns de falha de células a combustível deste tipo, pois a contaminação do eletrólito sólido causa grande perda de condutividade iônica do polímero. Através de seu estudo [44], eles sugerem que a corrosão do ferro é caracterizada pela difusão de espécies ferrosas para a membrana de Nafion[®] e, posteriormente, mudanças de estado químico do ferro já na estrutura da membrana.

É possível, afirmar então, que as membranas utilizadas neste trabalho, para ambas as construções dos sensores eletroquímicos de eletrólito sólido e ambos os

tratamentos da membrana, causaram algum tipo de corrosão nos eletrodos e, ainda, houve absorção de produtos de corrosão para sua estrutura.

Porém, nas montagens com eletrodeposição de paládio, pode-se dizer que este processo foi menos intenso do que naqueles montados sem eletrodeposição de paládio, dada a análise dos componentes e das correntes de estabilização do sensor.

É possível notar também que, de maneira geral, as membranas hidratadas com ácido apresentam maior intensidade de absorção de produto de corrosão em relação às alcalinas. As correntes de estabilização para esse tipo de tratamento também evidenciam processos corrosivos mais intensos.

A corrosão dos eletrodos dos sensores que receberam eletrodeposição de paládio na superfície em contato com o Nafion[®] pode ser explicada por descontinuidades existentes na fina película de Pd, originárias das imperfeições do processo de eletrodeposição, e que possam ter exposto a alma do sensor (Ferro) ao eletrólito sólido, sobretudo no caso do eletrodo em contato com a membrana tratada com ácido, que apresentou um pico de corrente durante a estabilização, característico de corrosões localizadas.

Para o uso de membranas de Nafion[®] como eletrólito sólido em um sensor eletroquímico de hidrogênio, é necessário que o equilíbrio seja mais estável possível, ou seja, que as correntes entre os eletrodos sejam nulas quando não haja presença de hidrogênio no dispositivo. Fenômenos corrosivos oriundos do contato da membrana com os eletrodos são fatores que influenciariam as medidas amperométricas de permeação de hidrogênio, como se pode ver neste item.

Sendo assim, algumas variações construtivas como a eletrodeposição de paládio e tratamentos alcalinos na membrana podem contribuir para a estabilidade, e possivelmente para a durabilidade do sensor eletroquímico de eletrólito sólido, prevenindo processos corrosivos dos eletrodos e contaminações mais intensas da membrana.

IV.1.2. Ensaios de Permeação de Hidrogênio

Nos ensaios de permeação de hidrogênio foi possível medir as respostas do sensor eletroquímico de eletrólito sólido, comparando-as à corrente de permeação da célula anódica, via técnica de DEVANATHAN *et al.* [3], funcionando esta como experimento de controle.

O sensor montado com membrana de Nafion[®] hidratada em meio alcalino e com eletrodeposição de paládio nos eletrodos foi utilizado nestes ensaios devido à sua melhor estabilidade obtida na estabilização, conforme demonstrado no item IV.1.1. Dois tipos de respostas foram testados com este sensor, um de carga, onde houve a hidrogenação do sensor, e outro de relaxamento, onde a hidrogenação foi cessada, conforme apresentado a seguir.

Vale citar que fatores diversos que determinam as correntes absolutas de permeação de hidrogênio, tais como formação de filmes nas superfícies (MP e sensor), decaimento da concentração de tiosulfato de sódio e outros variam entre os ensaios apresentados.

Porém, num mesmo ensaio, esses fatores não variam entre a MP e o sensor, pois esses estão montados em paralelo no compartimento catódico, ou seja, estão sujeitos às mesmas condições.

Sendo assim, o que se torna mais relevante nos resultados apresentados é a comparação entre as respostas em corrente da célula anódica e do sensor proposto, em cada um dos ensaios.

Como as áreas úteis da MP da célula anódica e do sensor em contato com o eletrólito do compartimento catódico e, também, as espessuras destes são as mesmas, apresentar-se-á os resultados de corrente de permeação de hidrogênio em termos de valores absolutos de corrente elétrica, medida em μA , para efeito de comparação.

IV.1.2.1. Ensaios de Carga de Hidrogenação

Variando as concentrações de tiosulfato de sódio na solução hydrogenante, conforme item III.1.2.7, e os potenciais de polarização catódica nas soluções injetadas no compartimento catódico da célula de ensaio, foi possível criar diferentes condições de carga de hidrogenação do sensor.

A Tabela IV.1 mostra as condições de ensaio para cada um dos resultados de carga de hidrogenação mostrados, onde a coluna *Cargas do Dispositivo* representa a quantidade de ensaios de permeação de hidrogênio aos quais a mesma montagem do sensor foi submetida.

Ensaio	Condição Inicial	Condição de Hidrogenação	Cargas de Hidrogenação	Figura
01	Vazio	Sol. Hydrogenante Tiossulfato 10^{-3} mol/L + Pol. Catódica -1250 mV	1ª hidrogenação	Figura IV.4
02	Sol. Hydrogenante Tiossulfato 10^{-2} mol/L	Pol. Catódica -1200 mV	2ª hidrogenação	Figura IV.5
03	Vazio	Sol. Hydrogenante Tiossulfato 10^{-2} mol/L + Pol. Catódica -1200 mV	3ª hidrogenação	Figura IV.6
04	Vazio	Sol. Hydrogenante Tiossulfato 10^{-3} mol/L + Pol. Catódica -900 mV	4ª hidrogenação	Figura IV.7

Tabela IV.1 – Condições de ensaio de hidrogenação dos sensores de Nafion®.

Entre os ensaios de hidrogenação no mesmo dispositivo, quando da retirada da solução do compartimento catódico, foi sempre feita uma limpeza na superfície da MP da célula anódica e da interface do sensor com para remoção de depósitos formados durante os ensaios antecedentes, preparando assim o conjunto para novo ensaio de permeação de hidrogênio.

As figuras a seguir mostram as curvas de permeação para os ensaios de hidrogenação citados na Tabela IV.1.

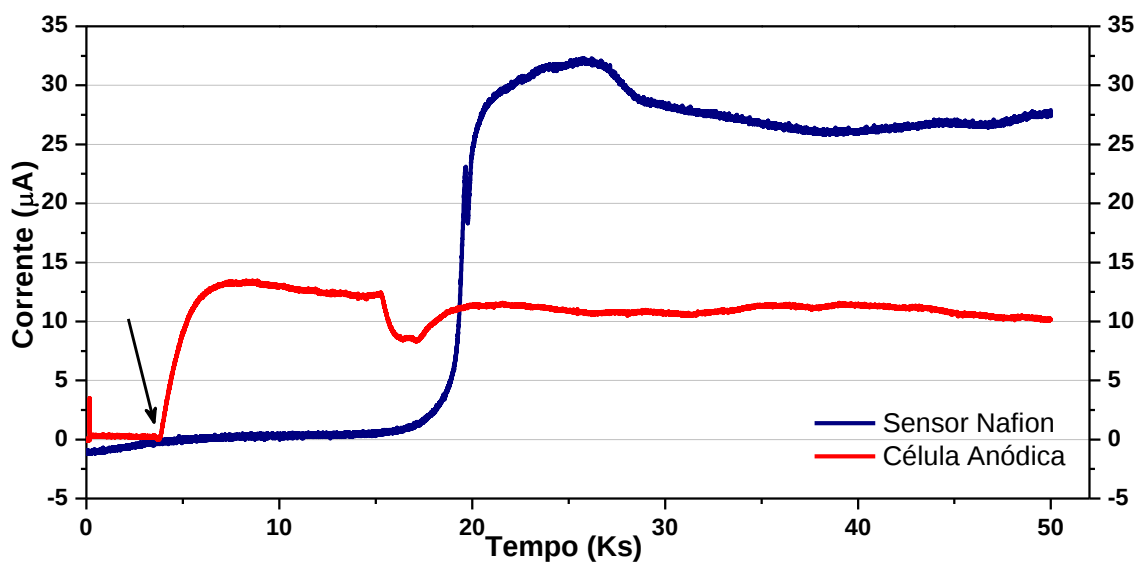


Figura IV.4 – Ensaio 01 – Curvas de permeação de hidrogênio após injeção de solução hydrogenante contendo tiossulfato de sódio com concentração de 10^{-3} mol/L e polarização catódica de -1250 mV ECS.

A seta indica a injeção e a polarização.

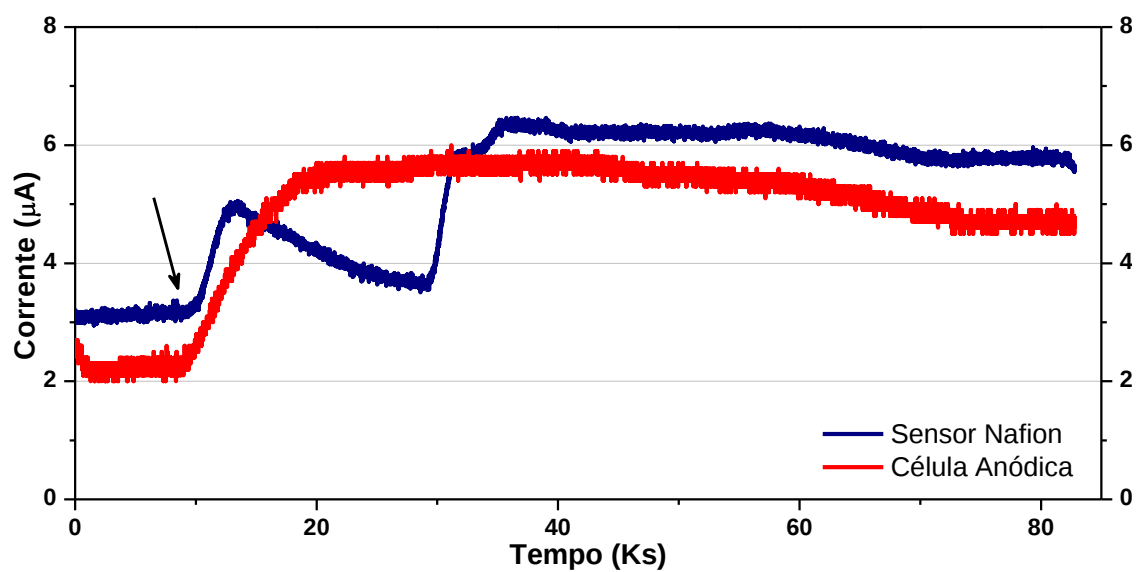


Figura IV.5 – Ensaio 02 – Curvas de permeação de hidrogênio após polarização catódica de -1200 mV ECS em solução hydrogenante contendo tiosulfato de sódio com concentração de 10^{-2} mol/L. A seta indica o início da polarização.

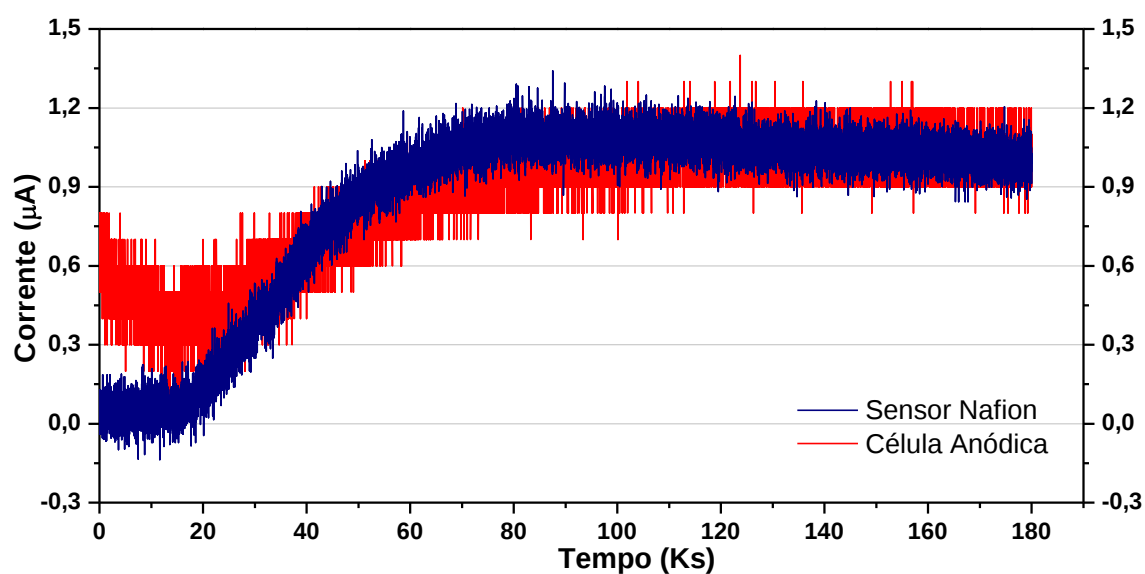


Figura IV.6 – Ensaio 03 – Curvas de permeação de hidrogênio após reinjeção de solução hydrogenante contendo tiosulfato de sódio com concentração de 10^{-2} mol/L e polarização catódica de -1200 mV ECS.

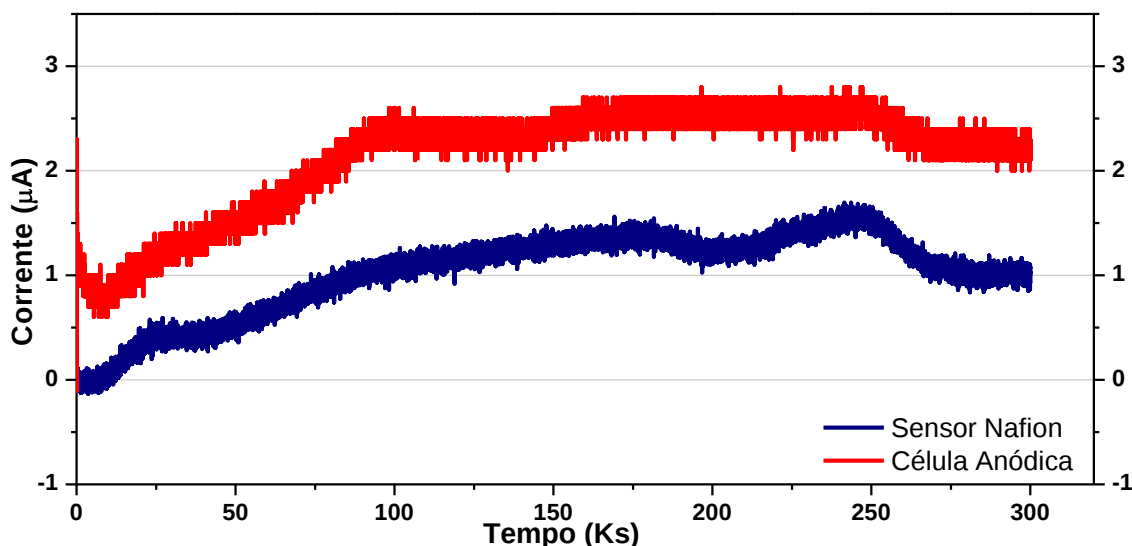


Figura IV.7 – Ensaio 04 – Curvas de permeação de hidrogênio após injeção de solução hydrogenante contendo tiosulfato de sódio com concentração de 10^{-3} mol/L e polarização catódica de -900 mV ECS.

A Figura IV.4 mostra curvas de permeação de hidrogênio para as condições do Ensaio 01, conforme a Tabela IV.1. Para esse ensaio, assim como nos subsequentes, foi possível obter respostas em corrente no sensor de Nafion®, ou seja, a permeação de hidrogênio no dispositivo gerou uma corrente entre os eletrodos conforme esperado. Ainda, as respostas medidas acompanharam as medições com a célula anódica do experimento de controle, com algumas discrepâncias.

Neste primeiro caso (ensaio 01), houve um retardo entre as repostas do experimento de controle (célula anódica) e as respostas do sensor eletroquímico, bem evidenciado no gráfico da Figura IV.4. A corrente de permeação de hidrogênio medida pelo sensor em questão (em torno de 27 μA no regime estacionário) foi maior que a corrente medida pela célula anódica (em torno de 11 μA no regime estacionário).

Já na Figura IV.5, são apresentadas curvas de permeação de hidrogênio para o ensaio 02, conforme a Tabela IV.1. As correntes iniciais, mostradas à esquerda da seta, são oriundas da permeação de hidrogênio antes da polarização catódica, no potencial de corrosão, pois a solução hydrogenante já estava presente no compartimento catódico. Após a polarização, indicada pela seta no gráfico, uma concentração maior de hidrogênio atômico é obtida na interface com o eletrólito do compartimento catódico, sendo assim, maior a permeação de hidrogênio através da MP e do sensor de Nafion®. Pode-se, a partir de então, notar o aumento das correntes de permeação.

Como se observa na Figura IV.5, a corrente do sensor de Nafion[®] acompanha o aumento da corrente medida na célula anódica assim que a polarização é iniciada, não havendo o retardo na resposta, como no caso mostrado na Figura IV.4. Porém, depois de decorrido algum tempo (em torno de 5000 s), ocorre um decaimento da corrente. A corrente volta a subir e, finalmente, acompanha as respostas da célula anódica no decorrer do ensaio, em torno de 6 μ A.

No gráfico da Figura IV.6, estão as curvas de permeação de hidrogênio para o ensaio 03, de acordo com a Tabela IV.1. Nesse caso, obtiveram-se curvas semelhantes de permeação na célula anódica e no sensor de Nafion[®].

No caso do ensaio 04, mostrado na Figura IV.7, as curvas de permeação entre o experimento de controle e o sensor também se mostraram semelhantes, havendo uma discrepância sistemática de aproximadamente 1 μ A.

De maneira geral, as curvas de permeação de hidrogênio medidas nas primeiras cargas de hidrogenação no sensor apresentaram desvios mais relevantes em relação à célula anódica do ensaio, como é o caso dos ensaios 01 e 02 (1^a e 2^a hidrogenação respectivamente) acima demonstrados. Para os ensaios de permeação realizados após duas ou três outras hidrogenações no mesmo dispositivo, as curvas do sensor e da célula anódica apresentam menos desvios.

Dado que as condições eletroquímicas e as membranas pelas quais ocorre a permeação de hidrogênio são exatamente as mesmas, tanto para o sensor quanto para a célula anódica, conforme explicado no item III.1.2, outros fenômenos podem estar influenciando na medida de corrente nos primeiros ensaios de hidrogenação. Como os desvios entre as medidas aparecem de maneira menos relevante nos ensaios subsequentes, talvez seja possível atribuir esses fenômenos ao equilíbrio inicial do sensor de eletrólito sólido.

Contudo, os desvios não puderam ser observados de maneira sistemática, fazendo-se necessários outros ensaios para atribuir alguma causa a esses fenômenos.

IV.1.2.2. Ensaios de Relaxamento da Hidrogenação

O ensaio de relaxamento da hidrogenação consiste em cessar certas condições eletroquímicas que permitem a geração e permeação de hidrogênio, como a polarização catódica, e medir as respostas do sensor de Nafion[®] e da célula anódica. Esse ensaio permite verificar a reversibilidade da resposta do sensor à permeação de hidrogênio.

Basicamente, as condições eletroquímicas do compartimento catódico que geraram as curvas de permeação dos ensaios do item anterior, conforme a Tabela II.1, foram alteradas, dando-se prosseguimento à medida das respostas de corrente. A Tabela IV.2 sintetiza as condições eletroquímicas para os ensaios de relaxamento da hidrogenação.

Ensaio	Condição Inicial	Condição de Relaxamento da Hidrogenação	Figura
05	Ensaio 01	Desligamento da polarização catódica	Figura IV.8
06	Ensaio 02	Desligamento da polarização catódica	Figura IV.9
07	Ensaio 04	Desligamento da polarização catódica	Figura IV.10

Tabela IV.2 - Condições de ensaio de relaxamento da hidrogenação dos sensores de Nafion®.

Os gráficos apresentados a seguir, mostram as curvas de permeação para os ensaios citados na Tabela IV.2.

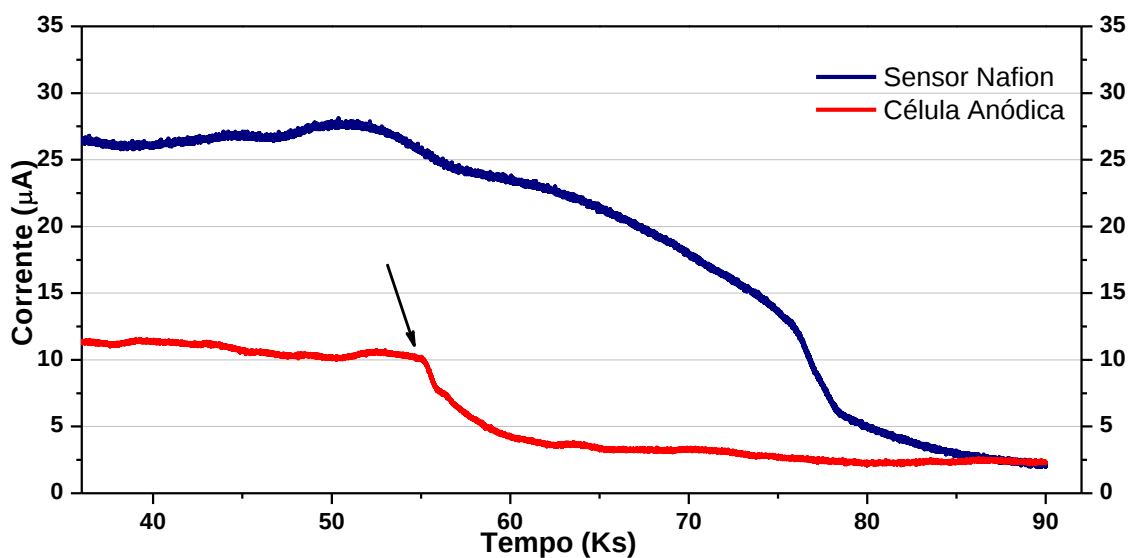


Figura IV.8 – Ensaio 05 – Curvas de relaxamento da hidrogenação após desligamento da polarização catódica, inicialmente em -1250 mV ECS, em solução contendo tiosulfato de sódio 10^{-3} mol/L. A seta indica o desligamento.

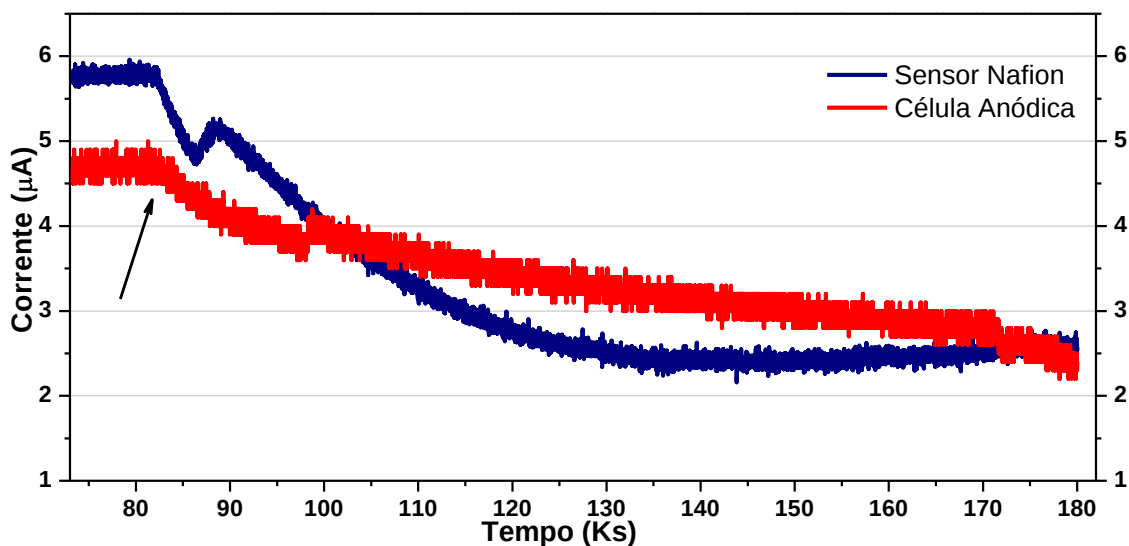


Figura IV.9 – Ensaio 06 – Curvas de relaxamento da hidrogenação após desligamento da polarização catódica, inicialmente em -1200 mV ECS, em solução contendo tiosulfato de sódio 10^{-2} mol/L. A seta indica o desligamento.

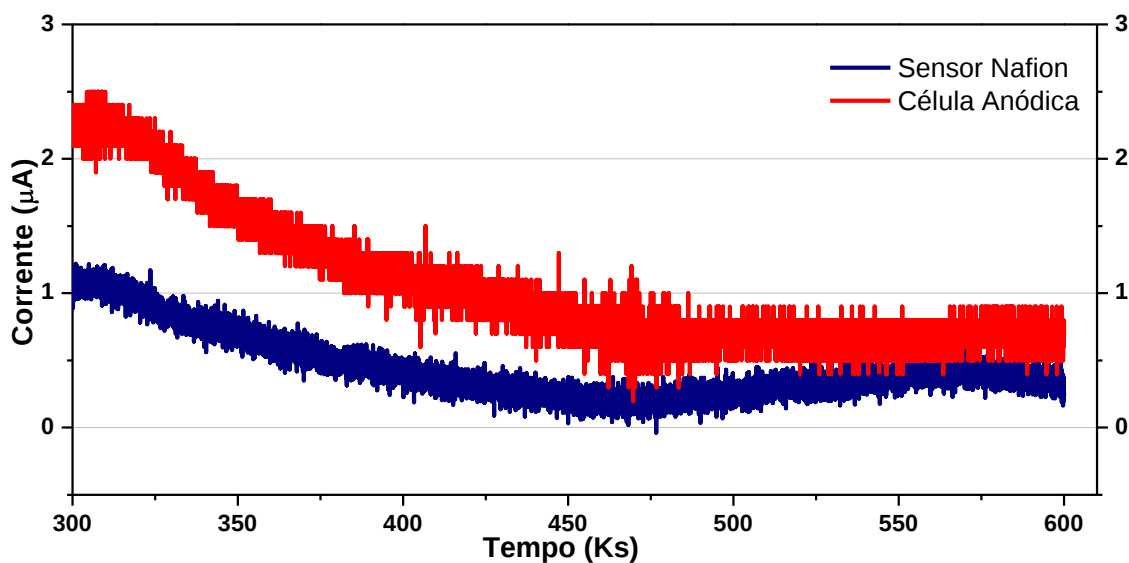


Figura IV.10 – Ensaio 07 – Curvas de relaxamento da hidrogenação após desligamento da polarização catódica, inicialmente em -1200 mV ECS, em solução contendo tiosulfato de sódio 10^{-3} mol/L.

Em todos os casos apresentados nas figuras anteriores, nota-se que as respostas do sensor eletroquímico de Nafion[®] acompanham as medidas de corrente de permeação do experimento de controle (Célula Anódica).

Na Figura IV.8, que é uma continuação do ensaio 01 mostrado na Figura IV.4, fica evidente que a corrente medida com o sensor, após o desligamento da polarização catódica presente inicialmente (indicado pela seta), decai até o mesmo valor de corrente de permeação medido com a célula anódica. O mesmo ocorre com os demais ensaios, demonstrados na Figura IV.9 e na Figura IV.10.

Assim, as respostas do sensor de Nafion[®] ao relaxamento da hidrogenação que determinam sua reversibilidade, ficam evidentes nos ensaios presentes.

IV.1.3. Deterioração e Durabilidade

Após os ensaios, os sensores eletroquímicos de eletrólito sólido foram desmontados para uma inspeção dos componentes. As condições das membranas após os ensaios não eram muito diferentes das condições encontradas após os ensaios de estabilização, mostradas no item IV.1.1. As membranas apresentaram absorção de produtos de corrosão dos eletrodos, na forma de manchas alaranjadas, na mesma proporção que as membranas observadas nos ensaios de estabilização. Os eletrodos não apresentaram deterioração relevante, seu aspecto geral era igual ao notado antes da montagem do sensor. A película de paládio pareceu estar bem conservada em relação ao estado inicial. A Figura IV.11 mostra o estado geral dos eletrodos e da membrana de Nafion[®] após um dos ensaios de hidrogenação.



Figura IV.11 – Estado geral dos eletrodos (*à esquerda e central*) e da membrana de Nafion (*à direita*) após ensaio de hidrogenação do sensor eletroquímico de eletrólito sólido.

Algumas evidências sobre a durabilidade do sensor de eletrólito sólido de Nafion[®] puderam ser anotadas durante o decorrer dos ensaios acima citados.

O dispositivo utilizado nos ensaios 02, 03, 04, 06 e 07, que foi sempre o mesmo, ficou montado por um período de 32 dias, sempre na célula de ensaio, enquanto passou por diversas hidrogenações e relaxamentos.

A 4ª hidrogenação, mostrada no ensaio 04, ocorreu depois de 26 dias da montagem do sensor, e, mesmo assim, resultou em respostas que acompanharam as medidas de corrente da célula anódica, conforme mostra a Figura IV.7. O mesmo ocorre para o relaxamento do ensaio 07, mostrado na Figura IV.10, que foi medido após o ensaio 04.

Este fato sugere que a durabilidade do sensor é pode ser suficiente para sua utilização numa futura aplicação.

Todavia, ensaios específicos de durabilidade e também de deterioração são necessários para determinar a vida útil e a degradação do sensor montado da maneira como proposto.

IV.2. PARTE 2 – Sensor Bimetálico

IV.2.1. Ensaios de Estabilidade Térmica

Inicialmente, foi realizado ensaio de estabilidade térmica com o sensor bimetálico montado com solda por difusão no estado sólido. O intuito deste ensaio é medir a influência da temperatura nas respostas em potencial elétrico do dispositivo.

Para isso, iniciou-se o ensaio, conforme descreve o item III.2.2.6, em temperatura ambiente. Após o decorrer de algumas horas, aumentou-se a temperatura da solução em contato com o sensor para 30°C. Novamente, algumas horas depois, a temperatura foi elevada até 40°C. Decorridas mais algumas horas, deixou-se que a temperatura do compartimento catódico caísse até atingir a temperatura ambiente.

Durante essas variações de temperatura, mediu-se o potencial elétrico entre os pares do sensor bimetálico. A Figura IV.12 mostra a variação do potencial elétrico no decorrer do ensaio.

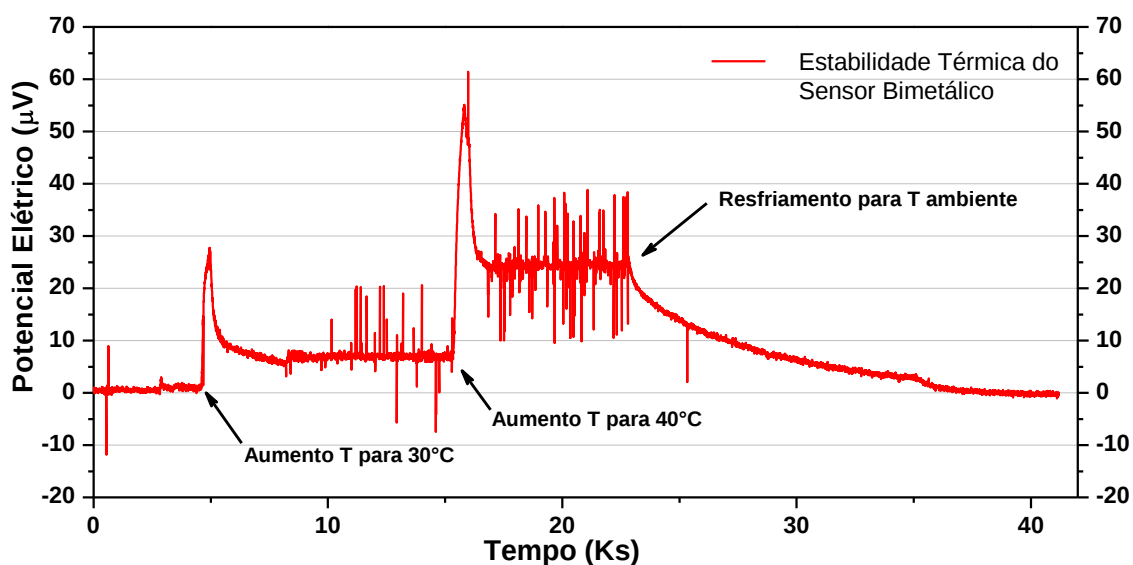


Figura IV.12 – Gráfico da variação das respostas em potencial elétrico (μV) do sensor bimetálico montado com solda por difusão no estado sólido, para diferentes temperaturas.

Nota-se que, quando se inicia o aquecimento, ocorre um pico de potencial elétrico medido pelo sensor. Como a taxa de aquecimento é relativamente elevada, aproximadamente $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, os picos apresentados são função do diferencial de temperatura entre os pares bimetálicos (PM e PR) do sensor, num regime transiente de aquecimento. Quando a temperatura se estabiliza, ou seja, não há mais uma taxa de elevação da temperatura, o potencial elétrico se estabiliza.

Esse fato também é bem evidenciado pela queda do potencial elétrico durante o resfriamento até a temperatura ambiente, que cai lentamente até o mesmo potencial inicial, em torno de $0\ \mu\text{V}$, em temperatura ambiente.

Porém, no regime permanente, ou seja, quando a temperatura é estável, quanto maior a temperatura, maior é o potencial elétrico medido pelo sensor. A Figura IV.13, apresenta o potencial elétrico medido no sensor bimetálico em função da temperatura.

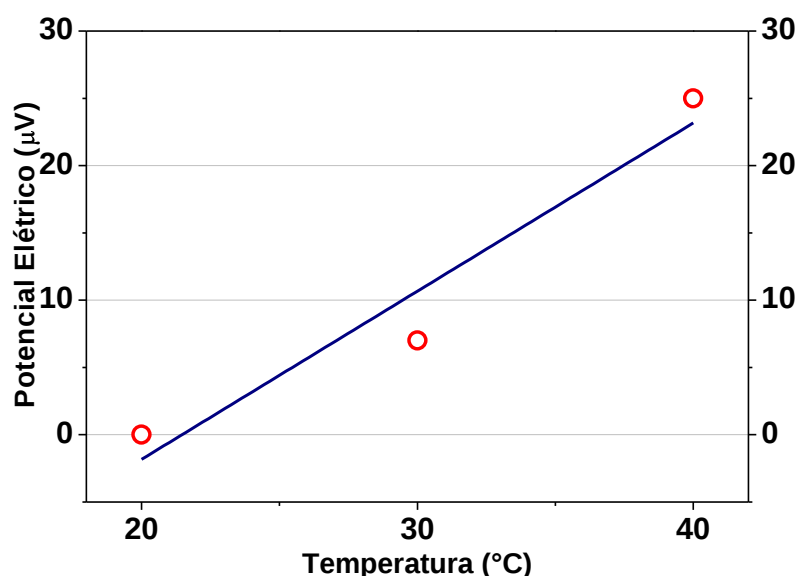


Figura IV.13 – Gráfico da resposta do sensor bimetálico, em μV , em função da temperatura, em regime estacionário.

Esse fato pode ser oriundo da diferença entre as resistências térmicas do PM, que está intimamente ligado à MP, e do PR, que está apenas próximo à MP, não chegando a estar em contato com esta.

As temperaturas às quais o sensor foi submetido não foram muito altas (máximo 40°C), ainda sim, mediu-se uma diferença de potencial elétrico da ordem de $25\ \mu\text{V}$ (para 40°C). Como a ordem de grandeza da variação de potencial elétrico em função da permeação de hidrogênio medida pelo sensor bimetálico é, supostamente, da mesma ordem de grandeza (20 a $25\ \mu\text{V}$), conforme apresentado por MAUL *et al.* [45], pode-se concluir que variações não muito grandes de temperatura podem impedir a medição da permeação do hidrogênio com o dispositivo, tal qual como construído neste trabalho.

Entretanto, é possível que melhorias construtivas na montagem do sensor, baseadas na teoria do efeito Seebeck, onde pares bimetálicos do mesmo material em temperaturas iguais devem apresentar os mesmos potenciais elétricos, visando reduzir diferenças de resistência térmica entre o PM e o PR, possibilitem que variações de temperatura não causem grandes impactos nas respostas do sensor.

Para evitar que efeitos de variações bruscas de temperaturas influenciassem o estudo das respostas do sensor bimetálico sob permeação de hidrogênio, optou-se então pela realização dos ensaios de permeação em temperatura ambiente e mais constante

possível, por isso foi utilizado isolamento térmico na parte externa do sensor, conforme descreve o item III.2.2.5.

IV.2.2. Ensaio de Permeação de Hidrogênio

Da mesma maneira que no caso dos sensores de Nafion[®], nos ensaios de permeação de hidrogênio foi possível medir as respostas do sensor bimetálico em termos de variação de potencial elétrico, comparando-as à corrente de permeação da célula anódica, via técnica de DEVANATHAN *et al.* [3], funcionando esta como experimento de controle.

Foram ensaiados os sensores bimetálicos montados com solda por difusão no estado sólido e TIG, na temperatura ambiente e constante.

Assim como nos ensaios do sensor de Nafion[®], as condições eletroquímicas de geração de hidrogênio no compartimento catódico são as mesmas para a MP da célula anódica e para a membrana à qual está acoplado o sensor bimetálico.

A Tabela IV.3 mostra as condições de hidrogenação para os ensaios de permeação de hidrogênio aos quais foram submetidos os sensores bimetálicos.

Ensaio	Condição de Hidrogenação	Sensor Bimetálico	Figura
01	Solução de Tiosulfato de Sódio a 10^{-2} mol/L - OCP ¹	Soldado por Difusão	Figura IV.14
02	Solução de Tiosulfato de Sódio a 10^{-2} mol/L - OCP	Soldado por TIG	Figura IV.15
03	Solução de Tiosulfato de Sódio a 10^{-3} mol/L - OCP	Soldado por TIG	Figura IV.16

Tabela IV.3 - Condições de ensaio de hidrogenação dos sensores bimetálicos.

As figuras a seguir mostram gráficos das respostas da célula anódica e dos sensores bimetálicos para os ensaios citados acima.

¹ OCP – *Open Circuit Potential* – Potencial de Corrosão

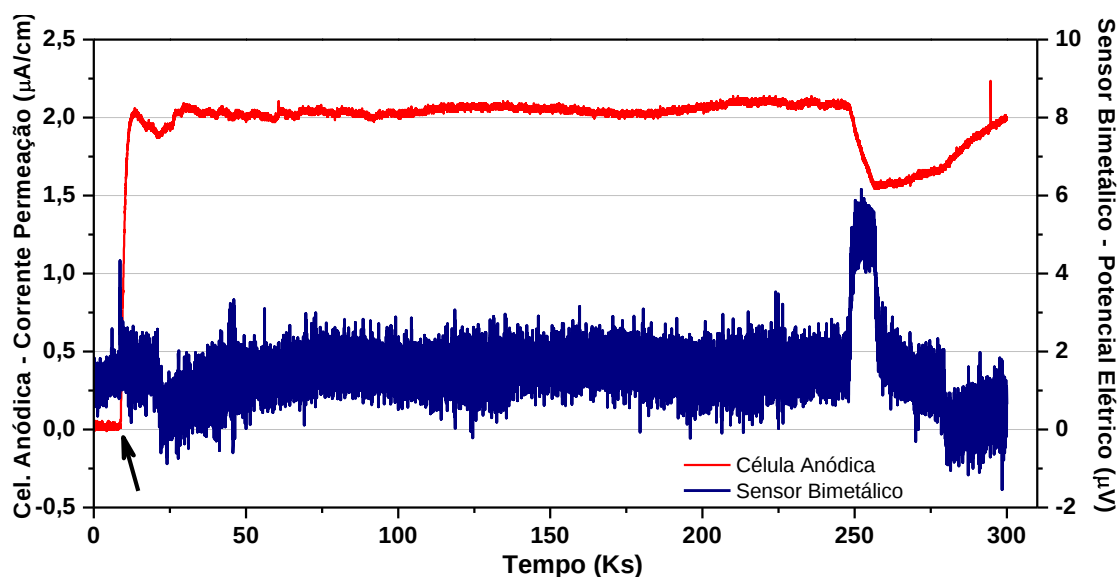


Figura IV.14 – Ensaio 01 – Gráfico de comparação da curva de permeação de hidrogênio da célula anódica (*à esquerda*) e da resposta em μV do sensor bimetálico montado com solda por difusão no estado sólido (*à direita*), após injeção (*indicada pela seta*) de solução contendo tiosulfato de sódio com concentração 10^{-2} mol/L no compartimento catódico.

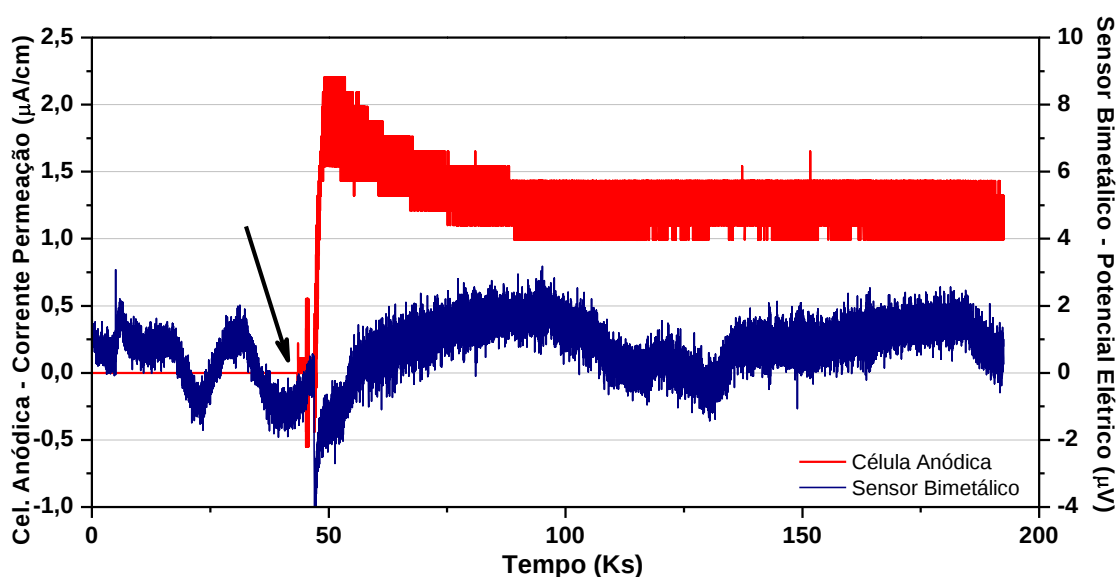


Figura IV.15 – Ensaio 02 – Gráfico de comparação da curva de permeação de hidrogênio da célula anódica (*à esquerda*) e da resposta em μV do sensor bimetálico montado com solda TIG (*à direita*), após injeção (*indicada pela seta*) de solução contendo tiosulfato de sódio com concentração 10^{-2} mol/L no compartimento catódico.

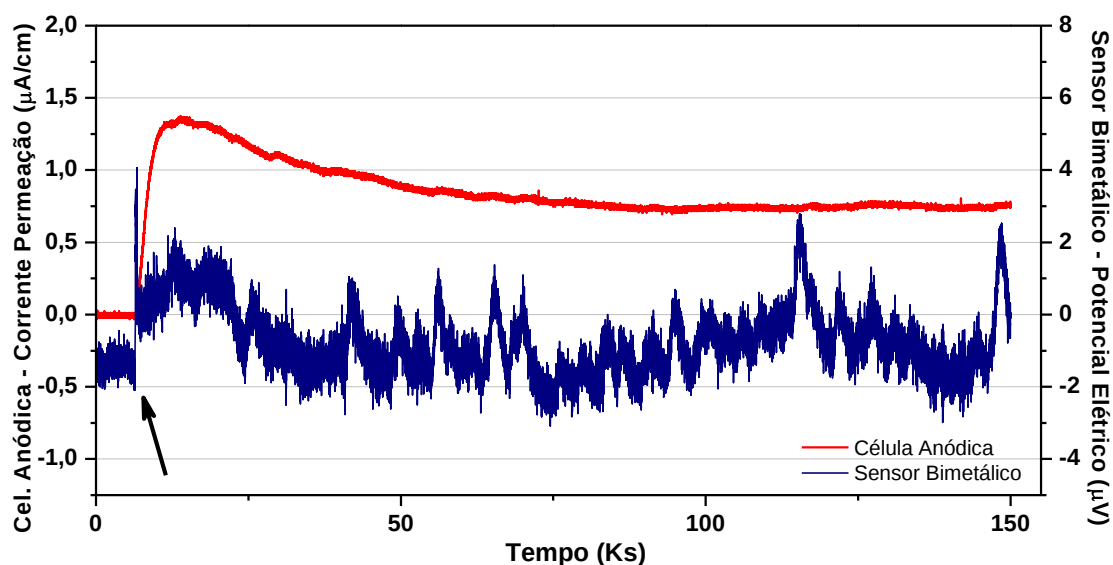


Figura IV.16 – Ensaio 03 – Gráfico de comparação da curva de permeação de hidrogênio da célula anódica (*à esquerda*) e da resposta em μV do sensor bimetálico montado com solda TIG (*à direita*), após injeção (*indicada pela seta*) de solução contendo tiosulfato de sódio com concentração 10^{-3} mol/L no compartimento catódico.

Ao analisar as respostas dos sensores, tanto montado com solda por difusão no estado sólido quanto por TIG, em comparação com as curvas de permeação da célula anódica, não se pode notar variações de potencial elétrico passíveis de serem atribuídas à permeação de hidrogênio.

Considerando a hipótese de que o princípio de funcionamento do sensor bimetálico é válido, conforme sugeriram CORREA [2] e MAUL *et al.* [45], podemos levantar algumas suposições sobre os resultados dos ensaios deste dispositivo neste trabalho.

Primeiramente, levantou-se a possibilidade de a soldagem do PM à MP formar um bloqueio ao hidrogênio, ou seja, o processo de soldagem não apresentar continuidade metalúrgica entre MP e PM necessária à difusão do hidrogênio e ao funcionamento do sensor.

Análises metalográficas das soldas foram realizadas, conforme demonstra o item IV.2.3. a seguir, onde se conclui que, realmente, a soldagem por difusão no estado sólido apresenta descontinuidades na interface dos materiais, podendo assim impedir a difusão do hidrogênio através da solda. Neste caso, a soldagem por difusão pode ser um impeditivo para o funcionamento do sensor bimetálico.

Contudo, aqueles sensores soldados pelo processo TIG, não apresentam descontinuidades às quais se poderia atribuir um bloqueio para o hidrogênio. Sendo assim, conclui-se que a soldagem pode ser um dos fatores que afetam a medida de permeação de hidrogênio com o sensor bimetálico. Porém não é o único fator, pois explica apenas o caso do sensor soldado por difusão no estado sólido e, ainda, os resultados apresentados com o sensor soldado por TIG também não se mostraram satisfatórios.

Dessa maneira, o estudo dos processos de solda do PM e suas características quanto à difusão de hidrogênio é importante para a continuidade do desenvolvimento deste tipo de sensor.

Supondo agora que o hidrogênio realmente se difunde até o material do PM, seria preciso, então, estudar quais fatores poderiam influenciar o potencial de contato ou até mesmo impedir a medição da diferença de potencial elétrico na montagem como apresentado.

Dentre algumas variáveis que podem determinar o funcionamento está o material do qual é feito o PM. Neste trabalho utilizou-se o níquel, pois esse apresenta grande solubilidade ao hidrogênio, conforme a Tabela II.1, além de apresentar funcionamento adequado ao efeito termoelétrico quando combinado com o Cromel. Porém, outros materiais podem ser testados para maiores conclusões.

Para determinar outras variáveis e formular novas hipóteses que possam sustentar o funcionamento do sensor bimetálico é preciso também realizar uma minuciosa revisão na teoria envolvida no seu funcionamento, como a influência do hidrogênio nos estados eletrônicos dos materiais, difusão, permeação e solubilidade do hidrogênio em metais, por exemplo.

IV.2.3. Análise das Soldas

Uma análise das soldas foi realizada para avaliar a continuidade metalúrgica necessária à permeação do hidrogênio da MP para o metal do PM dos sensores bimetálicos.

No caso do sensor soldado por difusão no estado sólido, onde não há fusão dos materiais de base (MP) e de adição (arame de Ni do PM), a continuidade metalúrgica entre esses materiais poderia ser um bloqueio à difusão do hidrogênio para a estrutura

do PM. Foi, então, realizada metalografia de uma seção da solda feita por difusão no estado sólido. A Figura IV.17 mostra as metalografias com diferentes aumentos.

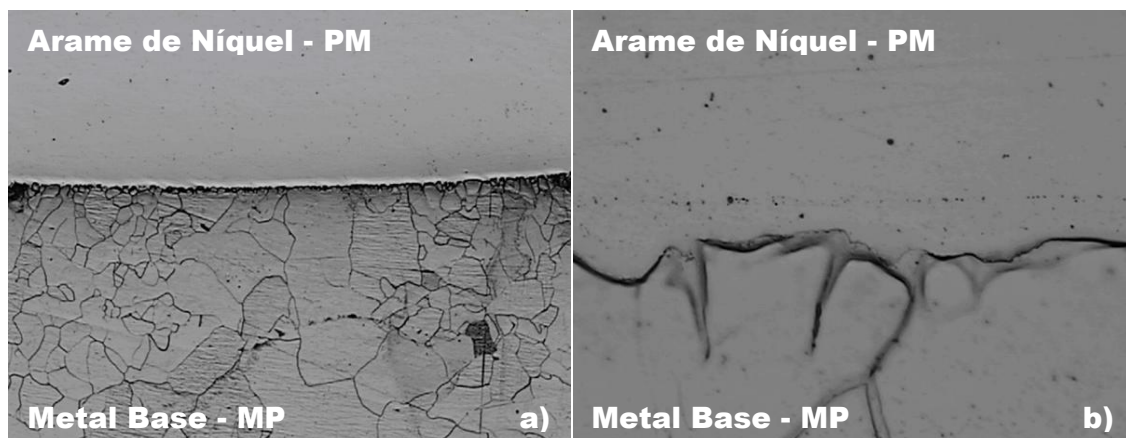


Figura IV.17 – Metalografias de seção da solda por difusão no estado sólido do arame de Ni (PM) sobre a MP, onde: *a)* aumento de 25x; *b)* aumento 500x.

Nas metalografias, é possível notar que a interface entre o metal base e o arame de níquel não forma uma estrutura contínua entre os dois materiais. Com aumento de 25x a descontinuidade da solda é bem evidente. Quando observamos a metalografia com aumento de 500x, é possível notar que em pequenos pontos, existe continuidade entre as estruturas dos metais, porém não de maneira geral.

As descontinuidades observadas podem aprisionar o hidrogênio difundido através da MP, o que formaria um bloqueio para sua entrada na estrutura do arame de níquel. Esse fato impediria o hidrogênio de causar qualquer efeito no potencial de contato do PM, impossibilitando o funcionamento do sensor bimetálico.

Dessa forma, um dos fatores que podem ter impossibilitado a medição da permeação de hidrogênio com o sensor bimetálico soldado por difusão no estado sólido é a formação dessas descontinuidades na interface dos materiais soldados. Ou seja, pode-se afirmar que esse tipo de soldagem não é adequado à montagem do sensor.

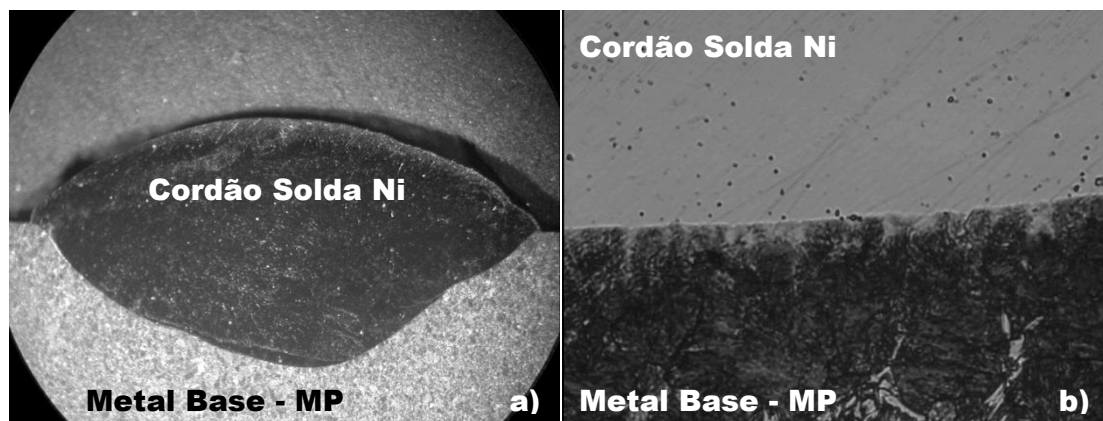


Figura IV.18 – Metalografias de seção do cordão de solda de Ni (PM) sobre a MP feito pelo processo TIG, onde: *a)* aumento de 2,5x; *b)* aumento 500x.

Contudo, esse não é o caso do sensor montado com solda TIG, onde ocorre fusão do arame de níquel e do material base e parece não haver descontinuidade metalúrgica entre esses materiais que poderiam impedir a difusão do hidrogênio, conforme mostra a Figura IV.18.

CAPÍTULO V CONCLUSÕES

Dada a necessidade de desenvolvimento e aprimoramento de novas tecnologias de detecção e medição da permeação de hidrogênio em metais, sobretudo o aço, com este trabalho foi possível fundamentar algumas conclusões sobre este assunto, conforme descrito a seguir.

Inicialmente, a metodologia desenvolvida e utilizada para o ensaio de sensores de permeação de hidrogênio se mostrou eficaz, sobretudo no que diz respeito à possibilidade de comparação de resultados com um experimento de controle consolidado e bastante difundido como a técnica de DEVANATHAN *et al.* [3].

Através dessa metodologia, foi possível ensaiar duas concepções diferentes de sensores de permeação de hidrogênio, cujos princípios de funcionamento são bastante distintos.

A primeira concepção, denominada sensor eletroquímico de eletrólito polimérico sólido, apresentou respostas amperométricas que, de maneira geral, se aproximaram das medidas do experimento de controle, conforme pode ser observados nas curvas de permeação de hidrogênio deste dispositivo de diversos ensaios de hidrogenação e de relaxamento. Em casos específicos, notaram-se algumas discrepâncias entre as medidas do sensor proposto e do experimento de controle, as quais podem ser decorrentes de alguns fenômenos observados apresentados e discutidos a seguir.

O sensor eletroquímico de eletrólito polimérico sólido apresentou alguns indícios de corrosão e absorção de produtos de corrosão pela membrana polimérica em algumas das suas variáveis construtivas. Pode-se notar que o uso de tratamento ácido para a hidratação da membrana polimérica incorre em maior possibilidade de corrosão dos eletrodos, fabricados em aço carbono. Quando utilizado tratamento alcalino para a hidratação da membrana, ocorre significativa redução de problemas relacionados à corrosão dos eletrodos.

O uso da eletrodeposição de paládio nas superfícies dos eletrodos em contato com a membrana de Nafion[®] também atenua a corrosão dos eletrodos e a absorção de produtos de corrosão pela membrana. Todavia, ainda pode ser observada corrosão no caso dos eletrodos com paládio associados à membrana hidratada com ácido, o que poderia ser explicado por descontinuidades na película de paládio oriundas da eletrodeposição.

Alguns desvios nas respostas do sensor eletroquímico de eletrólito polimérico, como retardo e relaxamentos do sinal não observados no experimento de controle, puderam ser notados com maior frequência nos primeiros ensaios de hidrogenação aos quais o sensor foi submetido, sugerindo que, possivelmente, a estabilização do sensor seja mais lenta do que o apresentado neste trabalho.

De maneira ampla, é possível concluir que o desenvolvimento de um sensor de permeação de hidrogênio, baseado no sensor eletroquímico de eletrólito polimérico sólido aqui apresentado, é viável e que, a partir dos resultados e problemas levantados pode-se dar continuidade a este desenvolvimento.

Para a segunda concepção testada, o sensor de junções bimetálicas, observou-se que, da maneira como o dispositivo foi construído neste trabalho, houve influência da temperatura nas respostas em potencial elétrico, sendo estas da mesma ordem de grandeza que seriam os sinais de permeação de hidrogênio, contrariando a hipótese de que o par bimetálico de referência anularia as interferências da temperatura no potencial de contato do par bimetálico de medição. Todavia, é possível afirmar que aprimoramentos na construção do sensor bimetálico, visando reduzir a diferença entre as resistências térmicas dos pares de referência e medição, poderiam corrigir essas discrepâncias.

Também não foi possível observar, nos ensaios com os sensores bimetálicos apresentados, variações nas respostas que pudessem ser atribuídas à permeação de hidrogênio, em comparação com o experimento de controle, o que pode ser observado nas curvas de permeação de hidrogênio apresentadas.

Inicialmente foi suposto que a continuidade metalúrgica entre a membrana de permeação à qual o sensor foi acoplado não era adequada para a difusão do hidrogênio para o par de medição, impedindo o funcionamento do dispositivo. Esse fato pode ser atribuído àqueles sensores soldados por difusão no estado sólido, todavia, para aqueles soldados por processo TIG, não se pode fazer tal afirmação, pois a continuidade estrutural entre os materiais, que se fundem na soldagem, apresenta-se de maneira adequada para se afirmar que o hidrogênio se difunde através desta.

Pode-se então concluir que outros fatores estejam interferindo na difusão do hidrogênio para o material do par de medição, que não apenas a continuidade metalúrgica.

Por fim, é razoável concluir que este trabalho representa os primeiros passos para o estudo das tecnologias de detecção de permeação de hidrogênio em metais propostos, apresentando as necessidades de aprimoramento e desenvolvimento para uma futura aplicação industrial.

CAPÍTULO VI SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

- Aprimorar o procedimento de eletrodeposição de paládio nos eletrodos do sensor eletroquímico de eletrólito polimérico sólido e estudar o efeito no comportamento quanto à corrosão.
- Estudar sistematicamente a estabilização inicial dos sensores eletroquímicos de eletrólito polimérico sólido, em função das suas variáveis construtivas.
- Estudar os efeitos da corrosão dos eletrodos e da absorção dos produtos de corrosão pela membrana na deterioração e durabilidade do sensor eletroquímico de eletrólito polimérico sólido.
- Relacionar de maneira sistemática as medidas de corrente do experimento de controle com as respostas amperométricas do sensor eletroquímico de eletrólito polimérico sólido.
- Estudar e aprimorar a engenharia do sensor de junções bimetálicas visando eliminar ao máximo a influência da temperatura nas respostas do dispositivo.
- Estudar novas técnicas de soldagem para conferir melhor continuidade na estrutura metalúrgica entre a membrana de permeação e o par de medição do sensor de junções bimetálicas.
- Estudar alternativas construtivas para os pares bimetálicos sobre a membrana de aço, como por exemplo, a eletrodeposição de Ni no lugar da solda TIG.
- Revisar e estudar a teoria por trás do funcionamento do sensor de junções bimetálicas para definir quais as variáveis construtivas podem determinar a resposta do sensor à permeação de hidrogênio.
- Aprimorar a engenharia de ambos os sensores para que possuam características necessárias à aplicação industrial, como confiabilidade, robustez, custos e durabilidade.

CAPÍTULO VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 JAMBO, H. C. M. **Desenvolvimento de Sensor Eletroquímico para Detecção de Hidrogênio**. PPEMM/UFRJ. Rio de Janeiro. 1995.
- 2 CORREA, L. A. **Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metálica e Aparelho Correspondente**. INPI PI9905430-2, 1999.
- 3 DEVANATHAN, H. A. V.; STACHURSKI, Z. A Technique for the Evaluation of Hydrogen Embrittlement Characteristics of Electroplating Bathes. **J. Electrochem. Soc.**, 10, n. 8, 1963. 886-90.
- 4 COUTINHO FILHO, J. S. **Caracterização Por Efeito Hall de Ligas Amorfas para Detecção de Hidrogênio**. PPGE/UFRJ. Rio de Janeiro. 2002.
- 5 LYNCH, S. P. Progress Towards Understanding Mechanisms of Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking. **NACE**, 2007. 07493.
- 6 WILDE, M. E. F. K. Penetration mechanisms of surface-adsorbed hydrogen atoms into bulk metals: Experiment and model. **Phys. Rev. B**, n. 78, 2008.
- 7 NACE. **Corrosion Basics - An Introduction**. Houston, 1984.
- 8 JAMBO, H. C. M.; FOFANO, S. **Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Ciencia Moderna, 2008.
- 9 KEHR, K. W. Theory of the Diffusion of Hydrogen in Metals. **Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals I**. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, v. 28, 1978. Cap. 8, p. 197-226. ISBN 3-540-08705-2.
- 10 VOLKL, J.; ALEFELD G. Diffusion of Hydrogen in Metals. **Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals I**. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, v. 28, 1978. Cap. 12, p. 321-348.
- 11 WERT, C. A. Trapping of Hydrogen in Metals. **Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals II**. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, v. 29, 1978. Cap. 8, p. 305-330.
- 12 KROM, A. H. M.; BAKER, A. Hydrogen Trapping Models in Steel. **Metallurgical and Materials Transaction B**, 31B, n. 1475, 2000.
- 13 MCNABB, A.; FOSTER, P. K. A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels. **Trans. AIME**, v. 227, 1963. p. 618-627.
- 14 ASM HANDBOOK. **Corrosion**, v. 13, 1992.
- 15 SILVA, J. M. **Estudo da Evolução do Hidrogênio Gasoso em Platina e Paládio por Ruído Eletroquímico**. COPPE - UFRJ. Rio de Janeiro - RJ. 1999.

16 MIRANDA, P. E. V. D.; FASSINI, F. D.; ZAMPRONIO, M. A. Design of ion-implanted hydrogen contamination barriers layers for steel. **Surface and Coatings Technology**, n. 70, 1995. 203-209.

17 SWITENDICK, A. C. The Change in Electronic Properties on Hydrogen Alloying an Hydride Formation. **Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals I**. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, v. 28, 1978. Cap. 5, p. 101-129.

18 BENNETT, A. J.; DUKE, C. B. Self-Consistent-Field Model of Bimetallic Interfaces. I. Dipole Effects. **Physical Review**, New York, 160, 1967. 542-553.

19 MACDONALD, D. K. C. **Thermoelectricity: an introduction to the principles**. New York, London: John Wiley & Sons, Inc., 1962.

20 BARANOWSKY, B. Metal-Hydrogen Systems at High Hydrogen Pressures. **Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals II**. Berlin, Heidelberg, New Your: Springer-Verlag, v. 29, 1978. Cap. 4, p. 157-200.

21 ORIANI, R. A. A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels. **Berichte der Bunsen Gesellschaft fur Physikalische Chemie**, v. 76, 1972.

22 ZAPFFE, C.; . SIMS, C. **Hydrogen Embrttlement, Internal Stress and Defects in Steels**. AIME, v. 145, 1941.

23 ASM HANDBOOK. **Fractography**, v. 12, 1992.

24 ASM HANDBOOK. **Failure Analysis and Prevention**, v. 11, 1992.

25 SMITH, R. D. et al. Advances in Low Cost Hydrogen Sensor Technology. **Advances in Hydrogen Energy**. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002.

26 YAMAKAWA, K.; TSUBAKINO, H.; YOSHIZAWA, S. Eletrochemical Monitoring of Hydrogen in Steel Exposed in Corrosive Environment, Nikko, Japan, n. Nace Ed. Texas, 1986.

27 JAMBO, H. C. M.; DE FREITAS, D. S.; PONCIANO, J. A. C. Assessment of Hydrogen Permeation on Steels by a Simplified Device Using Two Electrode Configuration Based on Passive Interfaces. **Materials and Corrosion**, 1-6, n. 52, 2001.

28 YÉPES, O.; VERA, J. R. **Apparatus and method for monitoring hydrogen**. USNN 09/119.008.

29 NG, H. C.; NEWMAN, R. C. Amperometric hydrogen permeation measurement in iron using solid polymer electrolyte fuel cells. **Corrosion Science**, n. 47, 2005. 1197-1210.

30 KIM, Y. S.; PIVOVAR, B. S. Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. **Advances in Fuel Cells**, v. 1, 2007. p. 187-234.

31 DUPONT. DuPont. Disponível em: http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/products/nafiction.html. Acesso em: 14 de junho de 2010.

32 BEATTIE, P. D. et al. Ionic conductivity of proton exchange membranes. **Jor. Electroanal. Chem.**, n. 504, 2001. 45-56.

33 HONG, Y.; OH, S. M. Fabrication of polymer electrolyte fuel cell (PEFC) H₂ sensors. **Sensors and Actuators B**, n. 32, 1996. 7-13.

34 ANANTARAMAN, A. V.; GARDNER, C. L. Studies on ion-exchange membranes. Part 1 - Effect of humidity on the conductivity of Nafion. **Jor. Electroanal. Chem.**, n. 414, 1996. 115-120.

35 GAVACH, C. et al. **Jor. Membrane Sci.**, n. 45, 1989.

36 BARBIR, F. Main Cell Components, Materials Properties and Processes. **PEM Fuel Cells**, 2005. Cap. 4, p. 73-113.

37 COLLIER, A. et al. Degradation of polymer electrolyte membranes. **Intern. Jor. of Hydrogen Energy**, n. 31, 2006. 1839-1854.

38 MATOS, B. R. **Preparação e Caracterização de Eletrólitos Compósitos Nafion - TiO₂ para Aplicação em célula a Combustível de Membrana de Troca Protônica**. Sao Paulo: Tese de Mestrado - USP, 2008.

39 SAKTHIVEL, M.; WEPPNER, W. Development of a hydrogen sensor based on solid polymer electrolyte membranes. **Sensors and Actuators B**, n. 113, 2006. 998-1004.

40 LEHMANI, A. et al. Ion Transport in NAFION 117 membrane. **Journal of Electroanalytical Chem.**, 1997. 81-89.

41 DUPONT. **Technical information - Bulletin 93-01**.

42 OPEKAR, F.; STULIK, K. Electrochemical sensors with solid polymer electrolytes. **Anal. Chimica Acta**, n. 385, 1999. 151-162.

43 MANOLATOS, P.; JEROME, M. A Thin Palladium Coating on Iron for Hydrogen Permeation Studies. **Electrochimica Acta**, 41, n. 3, 1996. 359-365.

44 BOZZINI, B. et al. Metallic Plate Corrosion and Uptake of Corrosion Products by Nafion in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. **ChemSusChem**, n. 3, 2010. 846-850.

45 MAUL, A. M.; PONTE, H. A.; CORREA, L. A. Desenvolvimento de Sensores Bimetálicos para Medida de Permeação de Hidrogênio em Aços. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2001.

46 POZIO, A.; SILVA, M. F.; GIORGI, L. NAFION degradation in PEFCs from en plate iron contamination. **Electrochimica Acta**, n. 48, 2003. 1543-1549.

47 MANSFELD, F.; JEANJAQUET, S.; ROE, D. K. Barnacle Electrode Mesurement System for Hydrogen in Steels. **Materials Performance**, 1982. 35-38.

48 LYON, S. B.; FRAY, D. J. Detection of hydrogen Generated by Corrosion Reactions Using Solid Electrode Probe. **Materials Performance**, 1984. 23-25.

49 HALLIDAY, D.; R., R.; KRANE, K. S. **Física 4**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

50 CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5 Edição. ed. LTC, 2000.