

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO PERMEADO NAS PROPRIEDADE ELETROQUÍMICAS DO Nb/Nb₂O₅ PARA O DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR

Aleksandra G.S.G da Silva¹, Haroldo A. Ponte², Artem Pashchuk

^{1,2} Centro Politécnico, Usina Piloto A Laboratório de Eletroquímica de Superfície e Corrosão (LESC), Bairro Jardim das Américas Curitiba PR CEP- 81531-990 Universidade Federal do Paraná – Curitiba PR

¹ aleksantos@hotmail.com

² hponte@ufpr.br

Um dos grandes problemas encontrados em refinarias de petróleo é o controle da deterioração nas estruturas dos aços das unidades que compõem o processo de refino de petróleo. Esta deterioração está relacionada a mecanismos envolvendo processos de fragilização por hidrogênio. O trabalho teve como objetivo estudar o comportamento eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de nióbio (Nb/Nb₂O₅) com relação ao carregamento e descarregamento de hidrogênio, para avaliar o potencial de utilização do sistema na construção de sensores eletroquímicos de hidrogênio, como uma forma de monitoramento seguro, rápido e economicamente viável. Para este estudo foi avaliado a influência do hidrogênio no sistema nióbio/pentóxido de nióbio (Nb/Nb₂O₅) através da variação do seu potencial de circuito aberto. Foram utilizadas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, potencial de circuito aberto (OCP), cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para o sistema submetido a diferentes condições de carregamento de hidrogênio, além de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para caracterização do óxido formado. Na voltametria cíclica foi possível verificar a característica de um metal válvula, como é classificado o nióbio, com a formação de óxido estável e de difícil dissolução. Pelos resultados obtidos no OCP se verificou variação no seu potencial para valores mais positivos com o aumento do número de ciclos de carregamento de hidrogênio. O óxido superficial obtido foi Nb₂O₅, sem variação na sua estequiometria, conforme caracterizado pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), ainda através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) pode se observar a característica capacitiva do mesmo. Os resultados obtidos indicam a viabilidade de utilização do sistema nióbio/pentóxido de nióbio como sensor de detecção da permeação de hidrogênio.

Palavras-chaves – eletroquímica do nióbio, fragilização por hidrogênio, sensor de hidrogênio, carregamento de hidrogênio.

1. INTRODUÇÃO

A partir da década de 80 houve um incremento na prospecção e refino de petróleos pesados e mais agressivos, com elevados teores de compostos nitrogenados, o que fez com que a partir deste período houvesse um aumento num dos mais danosos mecanismos de corrosão: os danos por hidrogênio em meios úmidos contendo H₂S [CHAVEZ JR *et al.*, 2002].

Gás carbônico (CO₂) e o ácido sulfídrico (H₂S) são os principais agentes de corrosão na indústria do petróleo. Em particular, H₂S se torna muito perigoso nos processos corrosivos, o qual gera hidrogênio atômico (H⁰) na superfície do aço o qual pode penetrar na estrutura metálica causando muitas trincas e fraturas [GARCIA *et al.*, 2001]. O processo de fragilização por hidrogênio é um dos mais severos tipos de fratura [TAHA, 2001].

No refino de petróleo, o craqueamento catalítico do gasóleo para obtenção de produtos mais leves é uma das operações mais rentáveis que eleva sobremaneira o faturamento da refinaria, sendo esta operação normalmente realizada nas unidades conhecidas como FCC (*fluid catalytic cracking*). No craqueamento destas frações pesadas do petróleo ocorre a formação de compostos como ácido sulfídrico (H₂S), ácido cianídrico (HCN) e amônia (NH₃), que determinam a corrosividade deste ambiente. Isto faz com que, dentre as diversas atividades de refino, estas unidades sejam normalmente as mais susceptíveis a danos por hidrogênio. O significativo aumento na participação de petróleos com elevados teores de nitrogênio no total da produção nacional se constitui num desafio, em função da maior quantidade de compostos corrosivos gerados no seu processamento, tornando a monitoramento e a mitigação dos processos corrosivos aspectos vitais para a indústria petroquímica [CHAVEZ JR *et al.*, 2002].

As fraturas associadas com o hidrogênio, em particular, constituem mais de 25% das falhas que ocorrem em indústrias de óleo e gás. Análise de fraturas realizadas nos anos de 1980 em uma ampla diversidade de indústrias, mostrou o grau de problemas causados por corrosão e outros tipos de degradação dos materiais.

O processo de degradação causado pelo hidrogênio ocorre através da inclusão de átomos de hidrogênio nas estruturas metálicas que ao penetrarem na parede de aço se combinam e ficam retidos em inclusões ou

descontinuidades na forma hidrogênio molecular gerando tensões que provocam trincas e corrosão [PONTE *et al.*, 2001; SILVA, 2002].

A pesquisa aqui apresentada tem como principal objetivo estudar o comportamento eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de nióbio (Nb/Nb₂O₅) sob carregamentos cíclicos de hidrogênio, através da variação de seu potencial químico e/ou eletroquímico para aplicação como sensor de detecção de hidrogênio. Este sensor eletroquímico será instalado na superfície externa de equipamentos ou tubulações que operam em contato com produtos corrosivos que podem gerar hidrogênio. O mesmo poderá realizar o monitoramento da corrosão, melhorando a confiabilidade e a vida útil dos equipamentos, e ainda monitorar do fluxo de hidrogênio, o qual é danoso às propriedades mecânicas destes equipamentos (causando fragilização por hidrogênio).

2. REVISÃO DA LITERATURA

Muitos processos corrosivos encontrados em unidades metálicas, utilizadas na indústria de petróleo, refinarias, indústrias química e petroquímica, influem diretamente na fragilização por hidrogênio causando danos aos diversos equipamentos.

Existem diversas fontes para o hidrogênio absorvido nos aços. Geralmente estas fontes são eletroquímicas por natureza e incluem processos corrosivos.

Nas indústrias onde os hidrocarbonetos são tratados, a fonte mais comum de hidrogênio ocorre quando íons sulfeto e água estão presentes. A corrosão do aço em meios alcalinos em refinarias é representada pelas Equações 1 a 4:



Onde: H^0 = hidrogênio atômico formado na superfície do aço;
 H_m^0 = hidrogênio absorvido pelo aço.

O ferro é removido da superfície de aço e o sulfeto férrico é formado, constituindo-se assim uma perda de massa que configura o processo corrosivo. Eletroquimicamente, o HS⁻ é reduzido para hidrogênio atômico e sulfeto de ferro não-estequiométrico (Fe_xS_y) é formado na superfície do metal. A evolução de hidrogênio gasoso, a partir de recombinação superficial de hidrogênio atômico, é retardada pela presença do íon sulfeto. Resultando no aumento da concentração superficial de hidrogênio atômico e possibilitando a absorção do hidrogênio pelo aço

O hidrogênio atômico, H⁰, que se difundiu através do aço, quando emerge na superfície externa, se recombina para formar hidrogênio molecular, H₂, conforme Equação 1



Nestas condições, o hidrogênio atômico que penetra o aço pode ficar retido em inclusões ou descontinuidades, onde pode reagir formando hidrogênio molecular, de acordo com a Equação 1, gerando tensões que podem provocar trincas. Outras substâncias também podem causar a difusão de hidrogênio, mas o H₂S é o mais comum nas indústrias que tratam hidrocarbonetos.

Produtos de corrosão sólidos (Fe_xS_y) podem ser formados na superfície e retardar o processo corrosivo. A presença do íon CN⁻ impede a formação de filmes superficiais de FeS. A reação entre o CN⁻ e o FeS produz um complexo sobre a superfície o qual não retarda o processo corrosivo ou a absorção de hidrogênio



O principal problema encontrado na prática é como quantificar, de modo seguro, rápido e economicamente viável, a formação de hidrogênio próximo a uma superfície sujeita à corrosão de modo a utilizar medidas de controle para evitar os danos severos que podem ser causados [CORREA, 1999]. A detecção da penetração do hidrogênio, por sensores de hidrogênio, é uma das formas de monitoramento mais eficiente utilizadas no momento permitindo o controle do processo de deterioração, aumentando a vida útil dos vasos de processo [SILVA, 2002; PONTE *et al.*, 2003].

Neste estudo é avaliado o comportamento eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de nióbio (Nb/Nb₂O₅), a ser aplicado sobre superfície de um metal exposto a processo corrosivo, por experimentos eletroquímicos de cronopotenciometria durante a carga e descarga de hidrogênio no metal.

Durante a difusão do hidrogênio no sistema, este pode ficar preso em defeitos microestruturais (sítios) como deslocamentos, contornos de grão, inclusões não metálicas entre outros. Durante o primeiro carregamento, tanto os sítios reversíveis quanto os irreversíveis estão ativos, ou seja, o hidrogênio ficará retido, enquanto que nos próximos carregamentos apenas os reversíveis estarão ativos, pois os irreversíveis já estarão preenchidos com o hidrogênio que não consegue sair espontaneamente [ZAKROCZYMSKI *et al.*, 1999].

Segundo Komiya *et al.* (2005) atenção especial tem sido dada ao vanádio, nióbio e tântalo. Sendo que entre eles o nióbio é o que tem maior permeabilidade ao hidrogênio, porém com menor resistência a fragilização por hidrogênio.

O hidrogênio forma com o nióbio um “pseudo-hidreto”, no qual a absorção do hidrogênio no metal diminui com o aumento da temperatura, o que pode ser chamada de inclusão exotérmica. No caso de inclusão exotérmica, a única reação com o hidrogênio é a formação de uma solução sólida, na qual a sua extensão depende da pressão e da temperatura do gás [COTTERILL, 1960].

Komiya *et al.* [2005] mediram a permeabilidade ao hidrogênio do nióbio puro e nióbio ligado utilizando corrente limite e verificou que a permeabilidade tem uma grande variação com a adição de alguns elementos de liga. Quando adicionado paládio ou zinco, a permeabilidade aumentava, já com molibdênio ou rutênio a mesma diminuía.

Ito *et al.* [2006] investigaram o comportamento da solução sólida de hidrogênio no nióbio e observaram que certas propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e dureza Vickers aumentam linearmente com a concentração de hidrogênio, o que mostra a maior fragilidade do metal com a presença de ligações Nb-H-Nb.

3. METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica convencional para três eletrodos, de corpo de vidro com capacidade de aproximadamente 100ml de solução. A tampa possuía cinco orifícios, onde três deles eram destinados aos eletrodos de trabalho (ET), referência (ER) e ao contra eletrodo (CE) e os outros dois para o borbulhador de gás nitrogênio e saída de gás. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl_{sat} . O eletrodo auxiliar ou contra eletrodo era um fio de platina em espiral com área suficientemente grande, onde era ajustada exatamente sob o eletrodo de trabalho, para as medidas de impedância eletroquímica. O eletrodo de trabalho foi construído a partir de um tarugo de nióbio metálico (99,98% de pureza) da CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) o qual foi embutido em um tubo de vidro de diâmetro maior, com resina epóxi de cura lenta, Araldite. Após o tempo de cura, fez-se o polimento do eletrodo de trabalho em politriz, expondo-se assim uma superfície plana do tarugo metálico. A área geométrica do eletrodo de nióbio foi calculada como $8,03\text{mm}^2$. A solução utilizada em todo o trabalho foi NaOH 0,1M, mantida numa temperatura de 25°C , com um pH em torno de 13, no qual o metal em estudo apresenta certa estabilidade termodinâmica.

Antes de cada medida, o eletrodo de trabalho era colocado em estufa a temperatura de 90°C a 100°C por 30min. Após a retirada da estufa, o mesmo era polido em lixas de granulação de 400 e 600, realizando movimentos unidirecionais e seguidos de movimentos circulares. O procedimento de se utilizar movimentos circulares tem como objetivo a distribuição, de forma aleatória, das irregularidades provocadas pelas lixas na superfície do eletrodo. A solução de NaOH 0,1M utilizada era desaerada por 15min através do borbulhamento de nitrogênio.

Como pré-testes foram realizadas medidas de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 20mV s^{-1} numa faixa de potenciais de -2,5 a 1,5 V para observar a faixa de densidades de corrente e de potencial em que ocorria a reação de evolução de hidrogênio.

Para se observar a estabilidade do óxido formado sobre o metal foram realizadas voltametrias cíclicas com a mesma velocidade de varredura das anteriores, porém na faixa de potenciais de -1,3 a 1,5V, pois com os resultados das voltametrias anteriores já poderia se prever que nesta faixa não haveria geração de hidrogênio.

O ciclos de carregamento e descarregamento de hidrogênio foram feitos no potenciostato e galvanostato Voltalab 301HGZ (Figura 35), no qual foram programadas medidas de seis potenciais de circuito aberto (OCP) alternados com cinco cronopotenciometrias. As medidas de OCP tinham duração de 90 minutos. Já nas cronopotenciometrias, onde ocorriam os carregamentos de hidrogênio, a densidade de corrente catódica foi variada de 40, 60 e $80\text{mA}/\text{cm}^2$ e os tempos de carregamento foram de 10, 20 e 30min. Depois de cada OCP foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para analisar a resistência da superfície do metal. A faixa de frequência utilizada foi de 10kHz a 100mHz, com amplitude de 20mV.

Foram realizadas ainda análises de XPS (Espectroscopia de Fóton elétrons excitados por raios X) para observar as características da superfície do metal após os carregamentos de hidrogênio.

As medidas eletroquímicas de potencial de circuito aberto (OCP), cronopotenciometrias e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas utilizados um potenciostato/galvanostato da marca Voltalab, modelo 301HGZ, interfaciado com um micro-computador para a aquisição dos dados.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram feitas empregando um espectromicroscópio de superfícies da VG Microtech, modelo Multilab ESCA3000 ultra-alto vácuo (7×10^{-10} Pa).

4. RESULTADOS

Como teste preliminar foi realizada voltametria cíclica, na qual poderia se observar a faixa de densidade de corrente e de potencial onde ocorria a reação de geração de hidrogênio. Na Figura 1 demonstra um voltamograma para o eletrodo de nióbio. Este voltamograma, no qual foi realizado 10 ciclos, foi obtido logo após a imersão do metal em solução de NaOH 0,1M.

Pode se observar na Figura 1 que a geração de hidrogênio já começa a ocorrer em um potencial em torno de -1,5V. Ainda na região de geração de hidrogênio, pode-se determinar os valores de densidade de corrente catódica para o carregamento de hidrogênio no Nióbio. Os valores de densidade de corrente selecionados foram 40, 60 e 80 mA/cm².

A seta vermelha no gráfico indica o sentido de deslocamento dos ciclos de varredura. Pode-se observar que os ciclos apresentam deslocamento da densidade de corrente para valores menores em relação ao mesmo potencial, isso pode ter ocorrido pela não redução catódica total dos óxidos de nióbio formados durante processo anódico deixando a superfície com uma camada de óxido protetor.

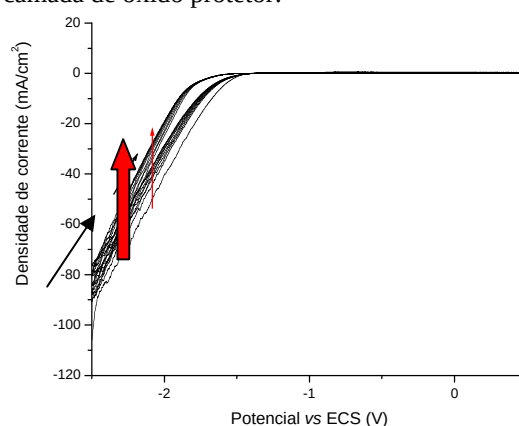


FIGURA 1 - Voltamograma cíclico para o nióbio obtido imediatamente após a sua imersão em solução de 0,1M de NaOH, pH 13, a 25°C; numa faixa de potenciais de -2,5V a 1,5V com velocidade de varredura de 20mV.s⁻² e 10 ciclos

O voltamograma para a nióbio em solução de 0,1M de NaOH à temperatura de aproximadamente 25°C obtido logo após a imersão do eletrodo no eletrólito, numa faixa de potenciais de -1,3V a 1,5V é mostrado na Figura 2. Esta faixa foi utilizada para que não houvesse a influência da evolução de hidrogênio pois, como observado na voltametria anterior (Figura 1), a geração de hidrogênio iniciava por volta de -1,5V.

Através da análise deste voltamograma pode-se observar um comportamento típico dos metais válvula. O primeiro ciclo de varredura de potenciais, pode ser dividido em regiões. Na região A, onde a corrente é catódica, a varredura é feita desde o potencial de início da polarização, -1,3V, até o potencial de inversão de corrente de catódica para anódica. A região B consiste em uma varredura desde o potencial de inversão até o pico de corrente catódica. Nessa região ocorre a oxidação do metal, onde a corrente aumenta exponencialmente em função do potencial aplicado. Então, nessa região ocorre o crescimento do óxido anódico, preferencialmente por migração de íons. O pico apresentado em torno de -0,85V corresponde a um máximo de corrente anódica que diminui com posterior aumento do potencial anódico, indicando a formação de um óxido, provavelmente Nb₂O₅, e que o mesmo possui características protetoras. Em seguida a corrente permanece praticamente constante com o aumento do potencial, correspondendo à região C, indicando o estado pseudo-passivo do metal acompanhado por aumento da espessura do óxido formado. Este aumento da espessura do óxido causa o aumento da resistência a corrosão destes filmes protetores.

A região D está relacionada a processos de ruptura do filme de óxido e é verificada na região em que a densidade de corrente começa a aumentar rapidamente até o potencial de inversão da varredura. Esta elevação da densidade de corrente também pode estar associada à formação de um óxido poroso, ou ainda ao início da evolução de gás oxigênio no eletrodo de trabalho, que pode ser gerado através da dissociação da água ou mesmo da hidroxila por se estar utilizando um meio básico. Na região E, onde ocorre a inversão no sentido de varredura, observa-se uma queda brusca na corrente tendendo a zero e mantendo-se constante, o que caracteriza o comportamento de um metal válvula, isto é, possui forte tendência a formar óxidos espontâneos, estáveis e de difícil dissolução.

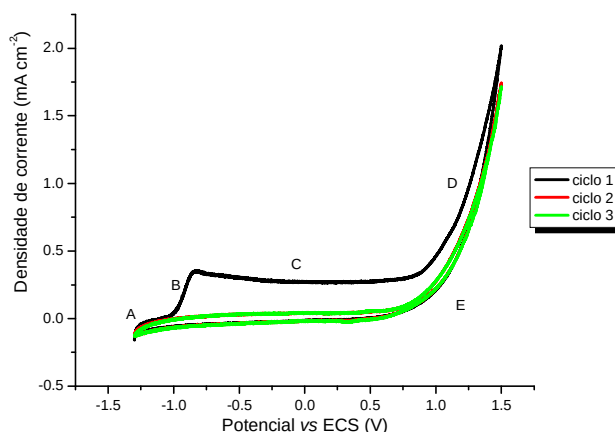


FIGURA 1 - Voltamograma cíclico para o nióbio obtido imediatamente após a sua imersão em solução de 0,1M de NaOH, pH 13, a 25°C; numa faixa de potenciais de -1,3V a 1,5V

A partir do segundo ciclo de varredura, a corrente se mantém constante e próxima de zero, tanto no sentido de varredura direto quanto no reverso. Este comportamento torna evidente que, após o primeiro ciclo, o eletrodo de nióbio se mantém passivo em toda a faixa de potenciais investigado e o óxido passivo formado sobre a superfície impede as reações de oxi-redução na interface nióbio/óxido/eletrolito.

Com o objetivo de analisar os efeitos do hidrogênio sobre o potencial de equilíbrio do metal foram utilizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP). Foram realizados cinco ciclos de carregamento ininterruptos para cada condição experimental. Cada ciclo era composto de uma cronopotenciometria e um potencial de circuito aberto, sendo que em cada análise não ocorriam variações nas condições das duas técnicas eletroquímicas. Durante a cronopotenciometria era aplicada uma corrente catódica ao eletrodo, possibilitando a reação de geração de hidrogênio, tirando o eletrodo de seu estado de equilíbrio, fazendo com que seu potencial aumentasse em direção a valores mais negativos como pode ser observado na Figura 3.

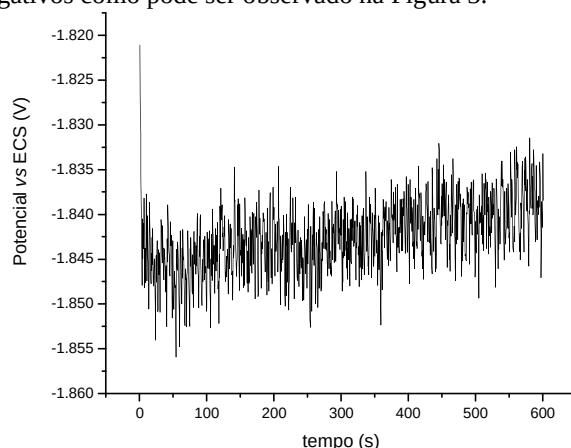


FIGURA 3 - Cronopotenciometria para o sistema nióbio/óxido com aplicação de densidade de corrente catódica de 40mA/cm² durante 10min em solução de 0,1M de NaOH, pH 13, a 25°C.

Uma das principais reações catódicas em meios aquosos em altos pHs é a redução direta da água, a qual causa a reação de evolução de hidrogênio. Em pH 14, o potencial de equilíbrio para o sistema H_2/H_2O é -1,068V vs ECS [ROBIN, 2004]. Já para pH 13 (pH da solução utilizada) o potencial de equilíbrio do sistema, obtido pela para Equação 29, é -1,009V.

$$\Delta E = -0,059\Delta pH \quad (7)$$

Considerando que os valores de potenciais durante a polarização ficaram na faixa de -1,8 a -1,9V vs ECS, a reação catódica que domina o sistema Nb/Nb₂O₅ nestas condições é



Pelas Figuras 4, 5 e 6 pode-se observar as curvas de potenciais de circuito aberto para três condições experimentais. Na Figura é possível observar as cinco curvas de variação do potencial de circuito aberto após cada cronopotenciometria. Em cada curva de OCP observa-se que o potencial aumenta com o passar do tempo em direção a valores mais positivos tendendo a permanecer constante com o tempo. Este comportamento da curva indica a presença de um óxido que proporciona à superfície maior estabilidade. Este comportamento é

típico dos metais válvula que tendem a formar filmes de espessura constante quando submetidos a um campo elétrico constante num dado potencial.

Comparando-se agora, as curvas de OCP de cada ciclo de carregamento em um mesmo instante de tempo, observa-se que ocorre um deslocamento do potencial do sistema nióbio/pentóxido no sentido positivo (mais nobre) com o aumento do número de ciclos de carregamento. Este fato indica, portanto, que há interação do hidrogênio gerado com o sistema metal/pentóxido, já que não houve variação da espessura do óxido.

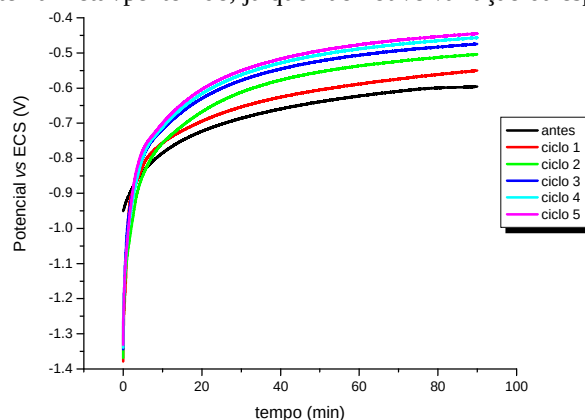


FIGURA 4 - Potencial de circuito aberto para o sistema nióbio/óxido em solução de NaOH 0,1M, com pH 13 e 25°C de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 10 min e densidade de corrente catódica de 40mA/cm²

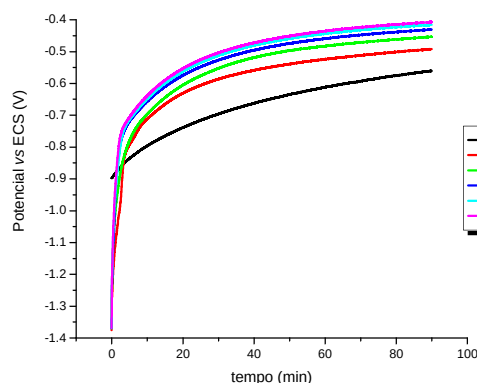


FIGURA 5 - Potencial de circuito aberto para o sistema nióbio/óxido em solução de NaOH 0,1M, com pH 13 e 25°C de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 10 min e densidade de corrente catódica de 60mA/cm²

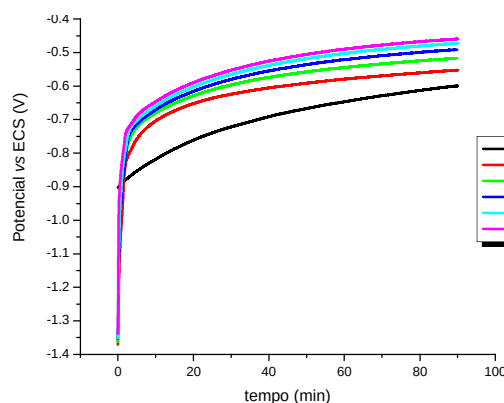


FIGURA 6 - Potencial de circuito aberto para o sistema nióbio/óxido em solução de NaOH 0,1M, com pH 13 e 25°C de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 10 min e densidade de corrente catódica de 80mA/cm²

Este deslocamento do potencial para valores mais positivos, pode ter ocorrido também devido à mudanças de estequiometria, ou ainda devido à influência do hidrogênio no sistema. Entretanto, nas condições de pH e potencial utilizados na medida de OCP (pH = 13 e potencial em torno de -0,5V), termodinamicamente, tem-se Nb₂O₅ como espécie mais estável, não havendo previsão para mudança de sua estequiometria.

Comparando-se as Figuras 4, 5 e 6, que apresentam os valores de potenciais de circuito aberto para os cinco ciclos de carregamento nas três densidades de corrente em um mesmo tempo de carregamento, é possível observar que o comportamento nas três condições segue a mesma tendência, sendo que para a densidade de corrente de 40mA/cm^2 se observa uma maior variação do potencial de circuito aberto em relação ao primeiro e ao quinto ciclo de carregamento, ficando em torno de $0,11\text{V}$ e para a densidade de corrente de 80mA/cm^2 a variação é muito pequena ($0,02\text{V}$).

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é considerada uma importante técnica de análise para a investigação do comportamento eletroquímico de filmes passivos. Neste método, a resistência de polarização, R_p , um importante parâmetro para cálculos de taxa de corrosão, é obtido por medidas de impedância em sistemas corrosivos em uma ampla faixa de frequências.

Com isso, através da análise das resistências do óxido e da solução e das capacitâncias pode-se estudar a influência do hidrogênio no sistema nióbio/pentóxido. Os experimentos de impedância foram realizados logo após cada medida de OCP. Na Figura 7 estão representados o diagrama de Bode para o primeiro ciclo de carregamento de hidrogênio com 40mA/cm^2 e 10min de duração e o diagrama de Nyquist para os cinco ciclos nestas mesmas condições. Todas as outras condições experimentais apresentaram o mesmo comportamento demonstrado nestes diagramas.

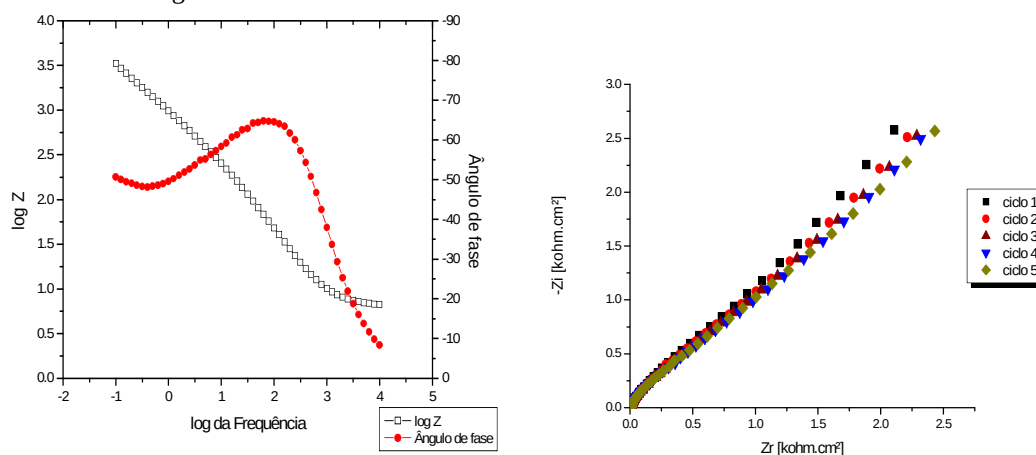


FIGURA 7 – Resultados de impedância para o sistema nióbio/óxido do primeiro ciclo de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente de 40mA/cm^2 e 10min em solução de NaOH 0,1M, com pH 13 e 25°C (a) Diagrama de Bode, (b) Diagrama de Nyquist

Através do diagrama de Bode foi possível estimar, pelos valores de impedância a partir de baixas frequências, o valor da soma da resistência de polarização (R_p) e da resistência da solução (R_s). O ângulo de fase e a resistência da solução (R_{sol}) também foram estimados através dos valores de impedância, porém a partir de altas frequências. Já a capacitância do sistema foi obtida na condição de frequências intermediárias.

Os valores de capacitância foram obtidos a partir dos valores de impedância por meio da extrapolação de uma reta de declive -1 para o valor de $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$), pois neste caso o valor da impedância é igual ao inverso da capacitância da dupla camada ($|Z| = 1/C_{dl}$).

Analisando todas as condições experimentais, os valores de ângulos de fase se mantiveram numa faixa de -62° a -67° para frequências intermediárias e os valores de capacitância da ordem de 10^{-4}F.cm^2 indicam um comportamento predominantemente capacitivo do sistema nióbio/óxido. Na análise da resistência da solução (R_{sol}), foi observado que a mesma teve uma pequena variação, entre $5,5$ e $7\ \Omega$, durante as polarizações e também que apresentava um valor dentro da faixa aceitável (geralmente $\leq 50\ \Omega$) para que não tivesse grande influência nos resultados obtidos na EIS.

Assim foram realizadas medidas de EIS na qual pôde-se avaliar a variação da resistência e da capacitância da superfície do metal com o carregamento de hidrogênio. Na Figura 8 e na Figura 9 observa-se a variação de resistência e de capacitância com os ciclos de carregamento, respectivamente. Como já observado pelos potenciais de circuito aberto, ocorreu um aumento na resistência da superfície do metal com o aumento do número de ciclos. Possivelmente, este comportamento está relacionado com a formação de ligação H-M aumentando a resistência elétrica do sistema Nb/Nb₂O₅, conforme já havia sido observado durante o procedimento de OCP.

Já com relação à influência da intensidade da densidade de corrente aplicada durante o processo de carregamento, observa-se que, para um mesmo tempo de carregamento, os valores de resistência tendem a ser menores para carregamentos a maiores densidades de corrente. Uma explicação para este comportamento poderia ser o maior número de defeitos causados pelo carregamento obtido a altas taxas de reação (maior densidade de corrente) que favorecem à condutividade elétrica no óxido.

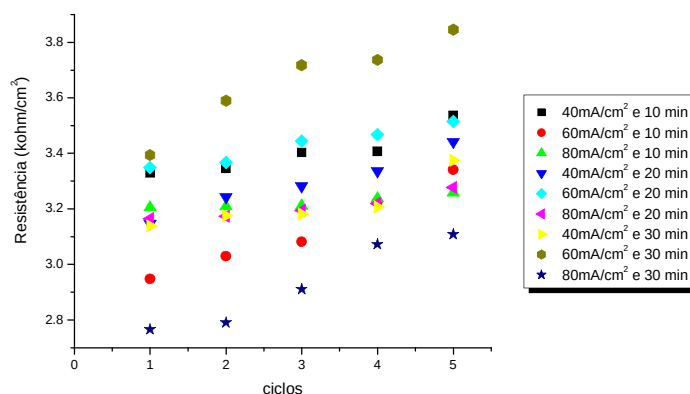


FIGURA 8 - Resultados de resistência de polarização para óxido superficial em relação ao número de ciclos de carregamentos de hidrogênio em solução de NaOH 0,1M à 25°C

Já a capacitância diminuir com a número de ciclos. Este comportamento indica um aumento da condutividade iônica do filme de óxido que pode ter sido causada por tensões provenientes do acúmulo de H_2 nos sítios intersticiais da estrutura do óxido formado. Este fenômeno diminui a constante dielétrica do Nb_2O_5 que atua como semicondutor.

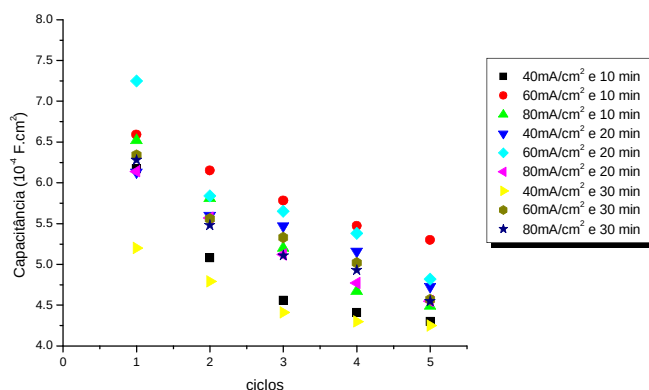


FIGURA 9 - Resultados de capacitância para óxido superficial em relação ao número de ciclos de carregamentos de hidrogênio em solução de NaOH 0,1M à 25°C

Com a variação da capacitância, é possível observar que a capacidade de acumular cargas no óxido formado aumenta com o aumento da quantidade de defeitos causado pelo aumento da densidade de carregamento. Isto está evidente no aumento da capacitância para o caso de carregamento a maiores densidades de corrente que geral maior quantidade de defeitos. O valor de capacitância observada neste estudo, da ordem de $10^{-4} F.cm^2$, é tipicamente observada em semicondutores.

A utilização de métodos eletroquímicos em conjunto com técnicas de análise de superfície é uma ferramenta para se obter informações sobre a composição, espessura e estrutura da camada de óxido superficial. Assim, neste projeto de pesquisa foi realizada a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) a fim de se obter a composição do óxido formado sobre o nióbio e a possível incorporação de espécies na película superficial.

Como foi observado nos resultados de potencial de circuito aberto, houve uma variação do potencial para valores mais positivos em relação ao número de ciclos de carregamento. Esta variação pode estar associada com a interação do hidrogênio com o metal, com o crescimento da espessura da camada de óxido ou ainda com a variação de estequiometria do óxido. A fim de se verificar esta terceira suposição, foram realizadas análises de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X).

Na Figura 11 (a) verifica-se um espectro da região de Nb 3d após o primeiro ciclo de carregamento de hidrogênio, com densidade de corrente de 40mA/cm² com 10 min de duração. Nesta região se verifica a presença de um duplete que consiste nos picos Nb 3d_{3/2} e Nb 3d_{5/2}. O duplete é determinado pelo pico Nb 3d_{5/2}, entre 207-208 eV, caracterizando a presença de Nb₂O₅.

Para se observar a possível variação na forma estequiométrica do óxido formado, foi realizada uma outra análise de XPS após o quinto ciclo de carregamento, nas mesmas condições da primeira análise, como mostrado na Figura 11 (b). Neste espectro verifica-se que não houve alteração, pois novamente observa-se a presença de Nb₂O₅ no espectro da Figura 11 (b). Não há, portanto, variação de forma estequiométrica do óxido formado.

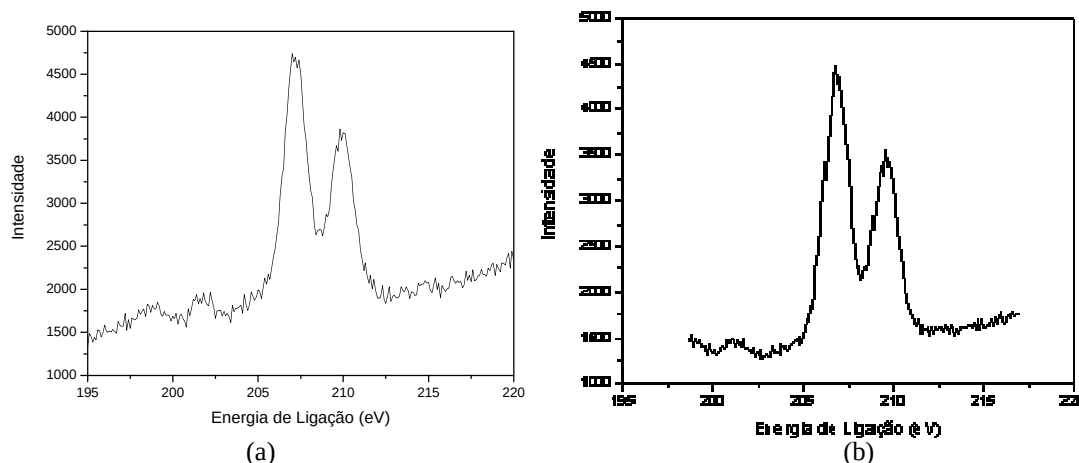


FIGURA 11 - Análise de XPS carregamentos de hidrogênio de 40mA/cm² e 10min de duração, 0,1M NaOH, 25°C (a) ciclo 1; (b) ciclo 5

Conclui-se, portanto, que a variação de potencial do sistema Nb/Nb₂O₅ observado com a variação do número de ciclos de carregamento de hidrogênio não é devido ao efeito de mudança de estequiometria do óxido formado sobre o metal.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível observar a influência do hidrogênio no comportamento eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de nióbio (Nb/Nb₂O₅) em solução de hidróxido de sódio (NaOH) alcançando assim o objetivo principal deste trabalho de pesquisa.

Por voltametrias cíclicas verificou-se o comportamento do nióbio como um metal válvula, pois o mesmo tem a capacidade de formar óxidos muito estáveis espontaneamente de difícil dissolução.

Foi observado que com o aumento da quantidade de ciclos de carregamento de hidrogênio, independente da densidade de corrente catódica aplicada e do tempo de carregamento, o potencial de circuito aberto se deslocava para valores mais positivos.

Pelas análises de espectroscopia de impedância eletroquímica observou-se o comportamento capacitivo do óxido superficial, sendo que com o aumento do número de ciclos ocorria uma queda no valor da capacitância indicando um aumento na condutividade iônica do filme de óxido que pode ter sido causada por tensões geradas pelo H₂ nos sítios intersticiais da estrutura da óxido.

Na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), verificou-se que a estequiometria do óxido superficial não se altera com a presença do hidrogênio, sendo que o óxido presente é o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅).

Os resultados indicam a viabilidade da utilização do sistema nióbio/pentóxido de nióbio como sensor eletroquímico de detecção de hidrogênio, já que o mesmo apresenta alterações eletroquímicas relacionadas à permeação de hidrogênio. Este sensor proposto poderá superar as limitações demonstradas pelos outros sensores, com maior sensibilidade, menor tempo de resposta e ainda de mais fácil construção.

6. AGRADECIMENTOS

Este trabalho conta com o apoio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através do seu Programa de Recursos Humanos PRH-24 com a concessão de uma bolsa de mestrado e de doutorado e financiamento de todo o projeto. Os autores agradecem ao Laboratório de Superfície e Interface (LSI) pelas análises de XPS. Este trabalho é desenvolvido no Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), maiores informações no site www.gea.ufpr.br.

7. REFERÊNCIAS

- CHAVEZ Jr, L. A. G.; JÓIA, C. J. B. M.; MATTOS, O. R. Técnicas Eletroquímicas e respectivos parâmetros que viabilizem a monitoração da integridade de equipamentos utilizados no refino de petróleo. **6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos – COTEQ**. Salvador, 2002.
- CORRÊA, L.A. Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, INPI PI9905430-2 de 01/02/99. Patente, 1999.

- COTTERILL, P. The hydrogen embrittlement of metals. **Progress in Materials Science**. v. 9, n. 4, p. 205-250, 1961.
- GARCIA, L. A. C. J.; JÓIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R. Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results. **Electrochemical Acta**, n. 46, p. 3879-3886, 2001.
- HANDBOOK of X ray Photoelectrons Spectroscopy. **Physical Electronics, Inc.** Minnesota, USA, 1995
- ITO, M.; MUTA, H.; UNO, M.; YAMANAKA, S. Characteristics of niobium hydrogen solid solution. **Journal of Alloys and Compounds**, vol 425, p 164-168, 2006
- KOMIYA, K.; SHINZATO, Y.; YUKAWA, H.; MORINAGA, M.; YASUDA, I. Measurement of hydrogen permeability of pure Nb and its alloys by electrochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**. Japão Vol. 404-406, p. 257-260, 2005.
- SILVA, P.R. *Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido*. 2002, 193p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR
- PONTE, H. A.; MAUL, A.M.; CORRÊA, L.A. Desenvolvimento de sensores bimetalicos para medida de permeação de hidrogênio em aços. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO e GÁS, Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: <http://www.ie.ufrj.br/2pdpetro/> acesso em: 31 de agosto 2006.
- ROBIN, A. Comparative study of Nb, Nb-10W and Nb-16Ta-12W corrosion behavior in sodium hydroxide solutions. **Electrochimica Acta**, v.49, n.12, p 1915-1923, 2004
- ROBIN, A. Corrosion behavior of niobium in sodium hydroxide solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 6. p. 623-629, 2004
- SMIRONOV, L.I.; PRONCHENCKO, D.A. Chemical potential and phase diagrams of hydrogen in palladium.
- TAHA, A.; SOFRONIS, P. A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement. **Engineering Fracture Mechanics**, n. 68, p. 803-837, 2001.
- ZAKROCZYMSKI, T. Electrochemical determination of hydrogen in metals. **Journal of Electroanalytical chemistry**. Polonia, Vol 475, no. 1, p. 82-88, 1999.

STUDY OF PERMEATED HYDROGEN INFLUENCE AT THE Nb/Nb₂O₅ ELECTROCHEMICAL PROPERTIES TO DEVELOPMENT A PROBE

One of the great problems found in oil refineries is the control of structural deterioration of steel in the units which compose the oil refining process. This deterioration is related to mechanisms which involve hydrogen embrittlement processes. Hydrogen produces metal degradation when exposed to atmospheres where it can be absorbed by the material resulting in a decrease of its mechanical performance. Structural damages caused by hydrogen can vary at large: hydrogen induced cracks, hydrogen blistering, sulfide stress cracks, stress oriented hydrogen induced cracking. The paper had the objective of studying the electrochemical behavior of the niobium/niobium pentoxide (Nb/Nb₂O₅) system regarding cyclical hydrogen charging, in order to evaluate the potential use of the system in the construction of electrochemical hydrogen sensors as a means of safe, quick and economically feasible monitoring. This study evaluated the influence of hydrogen in the niobium/oxide system through the variation of its open circuit potential. Electrochemical techniques of Cyclic Voltammetry, Open Circuit Potential (OCP), Chronopotentiometry and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were used and the system was subject to different hydrogen loading conditions, besides X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) to characterize the resulting oxide. With the Cyclic Voltammetry it was possible to verify the characteristic of a valve metal, as niobium is classified, with stable oxide formation and difficult dilution. From results obtained at the OCP it was possible to verify a variation of its potential to more positive values with the increase in the number of hydrogen loading cycles. The superficial oxide obtained was Nb₂O₅, with no variation in its stochiometry, as characterized by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and through Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) it was possible to observe a capacitive characteristic of it. The obtained results indicate the use feasibility of the niobium/niobium pentoxide system as a sensor for hydrogen permeation detection.

Key-words- electrochemistry of niobium, hydrogen embrittlement, hydrogen sensor, hydrogen charging.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.