

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SISTEMA TI/TIO₂ PARA UTILIZAÇÃO EM SENSORES DE HIDROGÊNIO

Artem Pashchuk¹ (UFPR), Cláudia Eliana Bruno Marino² (UFPR), Haroldo de Araújo Ponte³ (UFPR)

^{1,2,3} 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
¹artempas@gmail.com; ²marino@quimica.ufpr.br; ³hponte@ufpr.br

Depois de atingir auto-suficiência na produção de petróleo, o próximo desafio para o Brasil é aumentar a capacidade de processar petróleo nacional. Atualmente, cerca de 80% do petróleo brasileiro, considerado mais pesado, é refinado internamente. A meta é chegar a 2010 processando 90%.

O processamento do petróleo pesado está relacionado com sérios problemas de corrosão e danos envolvendo o hidrogênio nas unidades de craqueamento de petróleo. O hidrogênio atômico, gerado na superfície metálica durante reações eletroquímicas envolvidas no processo de corrosão, possui grande poder de permeação através da estrutura do material, que pode causar danos mecânicos. Desta forma, o desenvolvimento dos sensores capazes de detectar o hidrogênio permeado torna-se cada vez mais importante. Este tipo de dispositivos permite avaliar a quantidade de hidrogênio permeado através da estrutura metálica das unidades de craqueamento de petróleo, possibilitando aumentar a vida útil deste equipamento através de injeção de inibidores de corrosão, entre outros.

O presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento eletroquímico do titânio (Ti) com relação ao carregamento e descarregamento de hidrogênio, para avaliar o potencial de utilização do Ti na construção de sensores eletroquímicos de hidrogênio. Para este estudo foram utilizadas técnicas de polarização galvanostática e potencial de circuito aberto para o Ti comercial (grau 2) submetido a diferentes condições de carregamento de hidrogênio. Os resultados parciais obtidos indicam a viabilidade de utilização do titânio como sensor de hidrogênio sendo, entretanto, necessária melhor compreensão dos mecanismos de interação do hidrogênio com o Ti.

sensor eletroquímico de hidrogênio, titânio, permeação de hidrogênio, corrosão, fragilização por hidrogênio

1. INTRODUÇÃO

Com início das operações, em abril de 2006, da plataforma P-50 na Bacia de Campos, o Brasil atingiu auto-suficiência na produção de petróleo. Como a maioria do petróleo produzido no país é do tipo pesado, de baixo grau API, ele não pode ser totalmente processado nas refinarias nacionais. Hoje em dia, cerca de 80% do petróleo brasileiro é processado internamente. A meta, segundo presidente da Petrobras José Sergio Gabrielli de Azevedo, é chegar em 2010 processando 90% de óleo nacional. Para isto é necessário tanto construir novas refinarias ou, o que é mais atrativo economicamente, aumentar a capacidade das unidades já existentes, quanto a alteração e/ou adaptação da tecnologia de refino dos óleos pesados [LIMA, 2003].

Um dos maiores problemas, relacionados com processamento de petróleo pesado, é corrosão e danos por hidrogênio nas Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (*Fluid Catalytic Cracking* – FCC). O petróleo brasileiro possui alto teor de compostos nitrogenados que em conjunto com sulfetos podem provocar fragilização por hidrogênio, trincas ou empolamento. No entanto, este processo corrosivo pode ser controlado através de injeção de reagentes químicos inibidores de corrosão. Nas refinarias brasileiras, a injeção de peróxido de hidrogênio é amplamente adotada, que provoca uma reação química de “seqüestro” de cianeto [GARCIA *et al.*, 2001; BAPTISTA *et al.*, 1999].

Desta forma, o desenvolvimento de sensores para monitoramento *on-line* de hidrogênio permeado através de estruturas metálicas da unidade de FCC torna-se muito importante. Assim, avaliando quantidade de hidrogênio permeado, pode-se acionar a injeção de inibidores de corrosão, diminuindo riscos de acidentes, paradas imprevistas e prolongando a vida útil dos equipamentos. Dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivo estudar comportamento eletroquímico de titânio (Ti) sob carregamento de hidrogênio para uso posterior nos sensores de H₂ como elemento de medição.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Segundo literatura, cerca de 33% de paradas em indústrias petroquímicas estão relacionadas com a corrosão. Os danos relacionados com fragilização por hidrogênio são as falhas mais frequentes nas unidades de FCC e

tubulações com a proteção catódica, principalmente, nas tubulações subterrâneas. [KERMANI, 1995; SHIPILOV & MAY, 2006; CHENG & NIU, 2006; YAN & WENG, 2005; SHALABY *et. al.*, 2005].

Os sensores, desenvolvidos até agora para medição de hidrogênio permeado em estruturas metálicas, podem ser classificados em 4 grupos principais: sensores de pressão, sensores de vácuo, sensores eletroquímicos e sensores de células combustíveis [CORREA, 1999]. Estes tipos de sensores possuem os procedimentos de operação, de manutenção e de tratamento de dados complexos. Além disso, várias vezes, devem ser operados em ambientes bem controlados, apresentando alto tempo de resposta e baixa sensibilidade.

Também, ultimamente, estuda-se a possibilidade do desenvolvimento de sensores metálicos, que correlacionam valor do potencial do material com a quantidade de hidrogênio permeado [SILVA, 2007]. Este tipo de dispositivos permite medir fluxo de H_2 em regime *on-line*, em tempo real e com alta confiabilidade.

Entre os possíveis materiais, que podem ser utilizados na confecção de sensores metálicos, para este trabalho, foi escolhido o titânio. Este metal é bastante estável nos meios agressivos. A excelente resistência à corrosão do titânio é o resultado da formação na superfície do metal de um óxido muito estável, contínuo, muito aderente e protetor. Tendo em vista que o Ti é bastante reativo e possui a afinidade ao oxigênio, este óxido se forma espontaneamente e instantaneamente quando a superfície é exposta ao ar ou à umidade. A natureza, a composição e a espessura do filme de óxido de Ti dependem das condições ambientes. Normalmente, em meios aquosos, forma-se óxido TiO_2 , porém, este filme pode ter uma mistura de outras formas de óxido. [ASM HANDBOOK, 1992].

O hidrogênio molecular preso nos defeitos da estrutura cristalina pode gerar distorções na rede cristalina. Quando a concentração de hidrogênio no metal ultrapassa um valor crítico (para titânio alfa é de $20-100 \mu g/g^{-1}$), o hidreto de titânio (TiH_x) se forma na superfície do material [YAN *et. al.*, 2006]. Segundo a literatura, o titânio sofre fragilização por hidrogênio, quando coincidem três seguintes fatores: geração de hidrogênio atômico na superfície metálica, temperatura acima de $80^\circ C$, pH da solução menor que 3 ou maior que 12, ou aplicação de potencial catódico menor que $-0,70 V_{ECS}$. A eliminação, de pelo menos, uma destas condições inibe a possibilidade de fragilização por hidrogênio de titânio [ASM HANDBOOK, 1992].

Assim, a alteração do potencial de metal em estudo, depois de ser carregado com hidrogênio, pode ser relacionada com seguintes fatores: formação de uma nova espécie na superfície, alteração das propriedades de filme formado na superfície, alterações das propriedades da estrutura cristalina ou influência de H_2 [SILVA, 2007]

3. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste projeto foram realizados vários testes eletroquímicos que permitam estudar o comportamento do titânio submetido aos vários ciclos de carregamento de hidrogênio. Estes ensaios foram realizados numa célula eletroquímica de três eletrodos da marca PerkinElmer™ Instruments (célula plana). A área do eletrodo de trabalho exposta a solução é de 1 cm^2 .

Como eletrodo de trabalho utilizou-se uma chapinha de titânio comercialmente puro (grau 2) com dimensões $3 \times 3 \times 0,1 \text{ cm}$. Antes de cada experimento a superfície do eletrodo foi lixada com o uso da lixa d'água de granulometria 600 (marca 3M). Posteriormente, o eletrodo foi rapidamente lavado com jato de água destilada e desgordurado com acetona. Após este procedimento, o eletrodo foi montado na célula.

O eletrodo de referência utilizado neste trabalho foi o eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg_2Cl_2), e como eletrodo auxiliar utilizou-se uma grade de platina, com a área da superfície superior a da área de eletrodo de trabalho.

Solução, utilizada neste trabalho, foi $NaOH \text{ } 0,1 \text{ mol} \times l^{-1}$ ($pH=13$). A temperatura da solução foi de $21^\circ C$. O volume da solução utilizado no cada experimento foi de 250 ml. Antes de entrar em contato com eletrodo de trabalho a solução foi desaerada por borbulhamento de gás nitrogênio (pureza 99,996%) por cerca de vinte minutos. Posteriormente, foi deixado um colchão de nitrogênio sobre a solução para evitar a entrada de oxigênio no sistema eletroquímico.

Todos os experimentos tinham com início a medida do potencial do circuito aberto (*Open Circuit Potential – OCP*) durante 60 min. O resultado desta medida (o potencial no final da medição) apareça nos gráficos como “Ciclo -1”.

Na próxima etapa, com a finalidade de estabilizar o óxido formado, foram realizadas voltametrias cíclicas na região catódica. O potencial vario na faixa de $-0,45 \text{ V}$ a $-2,0 \text{ V}$ com a velocidade de varredura de 20 mV/s , durante 5 ciclos. Em seguida, foi realizada medida de OCP durante 60 min. O resultado desta medida (o potencial no final da medição) apareça nos gráficos como “Ciclo 0”.

Depois de procedimentos descritos acima, foram realizados 5 ciclos de carregamento de hidrogênio. Cada ciclo foi constituído de uma polarização galvanostática com a medida posterior de OCP. A polarização foi realizada com aplicação de corrente de $-62,8 \text{ mA}$ durante 10 ou 30 min. O tempo de polarização foi mesma para cada experimento mas variava de um experimento para outro. A medida de OCP foi realizada durante 60 min.

Os resultados destas medidas (o potencial no final da cada medição) apareçam nos gráficos como “Ciclo 1, 2, 3, 4 e 5”.

As análises de XPS foram executadas por um espectrômetro de superfícies da VG Microtech, modelo Multilab ESCA3000 com uso de ultra-alto vácuo (7×10^{-10} Pa). A amostra foi irradiada com raios-X, produzido a partir de anodo de Mg, com a energia 1253,6 eV, a uma corrente de emissão de 20 mA e um potencial de 15 kV.

4. RESULTADOS

A Figura 1 apresenta dados da alteração do potencial de circuito aberto do sistema Ti/TiO₂ em função do número de carregamentos de hidrogênio. Como pode ser visto no gráfico da Figura 1, o OCP do metal em estudo varia com o ciclo de carregamento. Como era previsto, a variação do potencial, no caso do carregamento de 30 minutos, foi maior comparado com a variação do mesmo, no caso de carregamento de 10 minutos. Este fato pode ser explicado pela influencia da quantidade de hidrogênio absorvido pela superfície do metal na variação do potencial.

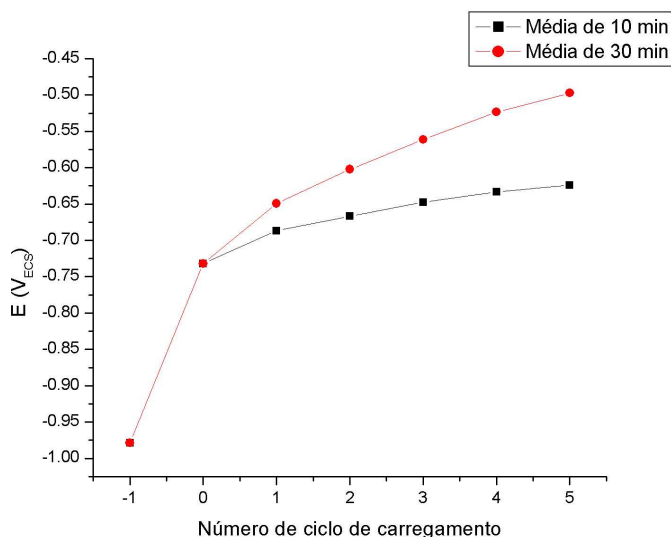


Figura 1. Variação do potencial de circuito aberto (OCP) do titânio em função de ciclos de carregamento de hidrogênio (meio: NaOH 0,1 mol×l⁻¹ (pH=13; t=21°C), desaerado; geração de hidrogênio: galvanostática, densidade de corrente: -62.8 mA/cm², tempo de carregamento: 10 e 30 min; tempo de medida de OCP: 60 min.

Como pode ser observado na Figura 1, o valor do potencial do circuito aberto do terceiro ciclo de carregamentos de 10 min (ou seja, totalizando 30 min de carregamento) é praticamente igual o valor do OCP do primeiro ciclo de carregamento de 30 min. Isto pode ser um dos indicativos de efeito acumulativo de hidrogênio no titânio, porém, outros ensaios devem ser feitos para verificar esta suposição.

Como já foi citado acima, a variação do potencial do sistema Ti/TiO₂ pode ser relacionada com a formação de uma nova espécie na superfície, as alterações das propriedades de filme formado na superfície, as alterações das propriedades da estrutura cristalina ou a influência de H₂. Também, a alteração do OCP poderia ser relacionada com a variação natural do potencial de circuito aberto do metal durante o tempo de experimento (cerca de 10 h). Para descartar esta hipótese foi realizado um simples experimento: depois de Ciclo 0 foi realizada medida de OCP durante 24 h. Em seguida, foram realizados 5 ciclos de carregamentos de hidrogênio de 30 min. O resultado deste experimento mostrou que os valores do potencial do sistema Ti/TiO₂ depois de carregamentos estavam próximos aos valores correspondentes apresentados no gráfico da Figura 1. Ou seja, a alteração do potencial do circuito aberto do metal em estudo não está relacionada com a variação natural do potencial deste material.

Nas condições experimentais o hidreto de titânio é uma espécie mais provável de ser formada na superfície. Para verificar esta hipótese foram realizadas as análises de XPS. Os resultados destas análises, apresentado na Figura 2, mostrou que na região de hidreto de titânio (480 eV) [HANDBOOK of X, 1995] não foi encontrado nenhum pico característico desta substância. Na mesma figura pode ser visto o pico característico do óxido de titânio (TiO₂). Assim, pode ser concluído, que alteração do potencial do circuito aberto do sistema Ti/TiO₂ não está relacionada com a formação de uma espécie nova na superfície do metal durante carregamento de hidrogênio.

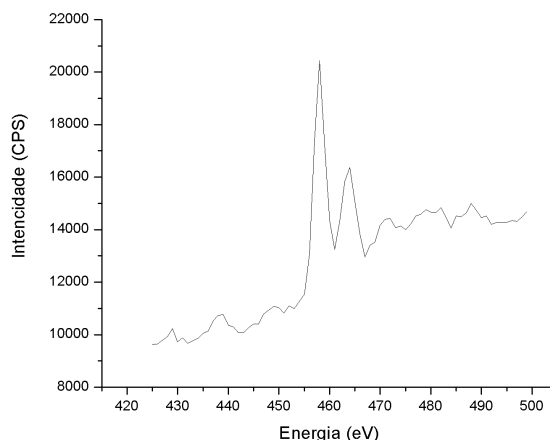


Figura 2. Parte de espectro de XPS do titânio.

Na próxima etapa deste estudo pretende-se verificar, através de ensaios de impedância eletroquímica, se a variação do OCP do metal em estudo é relacionada com as alterações das propriedades de filme formado na superfície. Também, pretende-se confirmar a hipótese de que a variação do potencial do titânio nas condições experimentais é relacionada com as alterações das propriedades da estrutura cristalina.

5. CONCLUSÃO

Os resultados do presente trabalho permitam concluir que o titânio apresenta uma boa sensibilidade a carregamento de hidrogênio. A variação do potencial eletroquímico de Ti é resultado da interação entre metal e hidrogênio. Esta variação não é relacionada com a formação de uma espécie nova na superfície do eletrodo, porém, pode ser relacionada com as alterações das propriedades eletroquímicas do filme de óxido de titânio ou alterações na estrutura cristalina do eletrodo. Estas hipóteses serão verificadas nos próximos trabalhos. Também, serão correlacionadas a variação potencial eletroquímico do titânio com a quantidade de hidrogênio permeado.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo apoio financeiro através do seu Programa de Recursos Humanos PRH-24 com a concessão de uma bolsa de doutorado e financiamento de toda a pesquisa. Os autores agradecem ao Laboratório de Superfície e Interface (LSI) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) pelas análises de XPS e ao Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC) da UFPR pela infra-estrutura concedida para a realização deste estudo.

7. REFERÊNCIAS

- ASM HANDBOOK. **Corrosion**. 9 ed. ASM International, v. 13, 1992
- BAPTISTA, W.; CORRÊA, L. A. e FERREIRA, L. A. Wet H₂S and CN⁻ corrosion control through on-site polysulfide generation. **NACE-BRAZIL CORROSION/99**, p. 257-270. 1999.
- CHENG, Y.F., NIU, L. Mechanism for hydrogen evolution reaction on pipeline steel in near-neutral pH solution. **Electrochemical Communications**, 9, p. 558-562, 2007.
- CORREA, L.A. Process for metering hydrogen permeated in a metallurgical structure, and apparatus thereof, Patent, **File#CRI 005 United Stated Patent Office and International Application PCT/BR 00/00131**. Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, **INPI PI9905430-2 (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) de 01/02/99**. 1999.
- GARCIA, L. A. C. J.; JOIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R. Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3879-3886. 2001.
- HANDBOOK of X ray Photoelectrons Spectroscopy. **Physical Electronics, Inc.** Minnesota, USA, 1995
- KERMANI, M.B. Hydrogen cracking and its mitigation in the petroleum industry. In: CONFERENCE HELD AT THE NATIONAL PHYSICAL LABORATORY, 13-14 april, 1994, Teddington, UK. **Proceedings**. London, 1995. P. 1-8.
- LIMA, P. C. R. A viabilidade de uma nova refinaria de petróleo no Brasil, especialmente no norte fluminense. **Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados**, Brasília, DF, nov. 2003. 10 p.

- SHALABY, H.M., RIAD, W.T., ALHAZZA, A.A., BEHBEHANI, M.H. Failure analysis of fuel supply pipeline. **Engineering Failure Analysis**, 13, p. 789-796, 2006.
- SHIPILOV, A.A., MAY, I.L. Structural integrity of aging buried pipeline having cathodic protection. **Engineering Failure Analysis**, 13, p 1159-1176, 2006.
- SILVA, A. G. S. G **Estudo do comportamento eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de nióbio (Nb/Nb₂O₅) sob carregamento cíclicos de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 113p, 2007.
- YAN, L., RAMAMURTHY, S., NOËL, J.J., SHOESMITH, D.W. Hydrogen absorption into alpha titanium in acidic solutions. **Electrochimica Acta**, 52, p. 1169-1181, 2006
- YAN, M., WENG, Y. Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging. **Corrosion Science**, 48, p. 432-444, 2006.

THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE Ti/TiO₂ SYSTEM FOR USE AS HYDROGEN SENSOR

After reaching self-sufficiency in the oil production, the next challenge for Brazil is to increase the capacity to process national oil. Actually, about 80% of the Brazilian oil, that considered heavier, it is fine internally. The goal is arrive to 2010 processing 90%.

The processing of the oil heavy is related with serious problems of corrosion and damages that having involved the hydrogen in the Fluid Catalytic Cracking Unit (FCCU). The atomic hydrogen, which is generated in the metallic surface during involved electrochemical reactions in the corrosion process, has great power of permeation through the structure of the material, which can cause mechanical damages. Of this form, the development of the sensors capable to detect hydrogen permeate becomes each more important. This type of devices allows to evaluate the amount of hydrogen permeate through the metallic structure of the FCCU. This made be possible to increase the useful life of this equipment through corrosion inhibitor injection, among others.

The present work had as objective to study the electrochemical behavior of titanium (Ti) with relation to the shipment and unloading of hydrogen, to evaluate the potential of use of Ti in the construction of electrochemical hydrogen sensors. For this study techniques of galvanostatic and potential polarization of circuit opened for commercial Ti (degree 2) submitted the different hydrogen shipment conditions had been used. The gotten partial results better indicate the viability of use of titanium as hydrogen sensor, however, it is necessary understand the mechanisms of interaction of hydrogen with Ti.

hydrogen electrochemical sensor, titanium, hydrogen permeation, corrosion, hydrogen embrittlement

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.