

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**ELISANE MICHELON**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO SISTEMA Ti/TiO<sub>2</sub> COMO  
SENSOR DE HIDROGÊNIO PERMEADO**

**CURITIBA**

**2014**

**ELISANE MICHELON**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO SISTEMA Ti/TiO<sub>2</sub> COMO  
SENSOR DE HIDROGÊNIO PERMEADO**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestra em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

**CURITIBA**

**2014**

---

M623a

Michelon, Elisane

Avaliação do potencial de aplicação do sistema Ti/TiO<sub>2</sub> como sensor de hidrogênio permeado/ Elisane Michelin. – Curitiba, 2014.  
124 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2014.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte .  
Bibliografia: p. 101-107.

1. Eletroquímica. 2. Titânio. 3. Metais - Fragilização por hidrogênio. 4.  
Hidrogênio em titânio. 5. Reversão. I. Universidade Federal do Paraná.  
II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Título.

CDD: 541.3728

---

## TERMO DE APROVAÇÃO

ELISANE MICHELON


### AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO SISTEMA Ti/TiO<sub>2</sub> COMO SENSOR DE HIDROGÊNIO PERMEADO

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestra em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Rodney Bertazzoli  
UNICAMP



Prof. Dr. Luciana Schmidlin Sanches  
UFPR



Prof. Dr. Cláudia Eliana Bruno Marino  
UFPR

Curitiba, 4 de setembro de 2014.

Dedico esta dissertação aos meus pais  
Cleusa e Nilceu Roque  
que acima de tudo me amaram  
e pelo apoio incondicional não só neste,  
mas em todos os projetos da minha vida,  
e por todos os esforços que já realizaram  
para que eu pudesse chegar onde estou  
sem vocês nada teria sentido.

Ao meu irmão Elisandro e minha cunhada Carin  
pela amizade e pela confiança.

E a uma pessoa muito especial,  
Patric, que se fez presente desde o começo  
fazendo os momentos mais difíceis  
se tornarem mais simples e, acima de tudo,  
apoiou-me e me ajudou intensamente.

## AGRADECIMENTOS

A concretização deste trabalho foi possível graças primeiramente à Deus por me conceder todas as condições físicas e mentais e por sempre se mostrar presente em todos os momentos.

Manifesto minha gratidão a todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram, e de forma particular:

Ao meu orientador Professor Haroldo de Araújo Ponte pela oportunidade, orientação e conhecimentos transmitidos.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica - PGMEC da Universidade Federal do Paraná pela oportunidade.

A Doutora Luciana Sanches pela gentil colaboração, pelas discussões enriquecedoras, pela paciência que teve ao me ajudar construir este trabalho.

Aos alunos Hudson e Alberto pela amizade, apoio e contribuições que foram de fundamental importância para a realização deste trabalho.

Aos demais alunos do grupo GEA, Cristiane, Raquel, Luciane, Simone, Amanda pela amizade e conversas que sem dúvida ajudaram nos momentos mais difíceis.

À Agência Nacional do Petróleo (ANP), pela concessão de taxa de bancada vinculada ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH 24 – ANP/MME/METC), apoio financeiro indispensável para a condução das pesquisas.

Ao Centro de Microscopia eletrônica da UFPR pela disponibilização do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao secretário do PGMEC Márcio Brandani Tenório por estar sempre disposto a me ajudar.

Aos professores da comissão examinadora.

A Capes pelo apoio financeiro e ao LESC pela estrutura concedida.

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de sensores de permeação de hidrogênio através da avaliação de alteração do potencial eletroquímico do Titânio/óxido de Titânio (Ti/TiO<sub>2</sub>) sob carregamentos de hidrogênio. Este trabalho foi baseado na utilização das técnicas eletroquímicas de voltametria linear e potencial de circuito aberto (OCP) para o sistema submetido a diferentes condições de carregamento de hidrogênio, além de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para caracterização do óxido formado. Através dos resultados de voltametria linear e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi possível analisar a estabilidade dos óxidos formados. Nos ensaios de potencial de circuito aberto observou a sensibilidade dos sistemas com os carregamentos de hidrogênio e ao final dos ensaios foi realizado o teste de reversibilidade dos sistemas.

**Palavras-chaves:** Eletroquímica do titânio. Fragilização por hidrogênio. Sensor de hidrogênio. Permeação de hidrogênio. Atividade do titânio ao hidrogênio. Reversibilidade.

## ABSTRACT

This work aims at the development of sensors for hydrogen permeation through the evaluation of the changes of the electrochemical potential of the titanium / titanium oxide (Ti/TiO<sub>2</sub>) under hydrogen loading. This work was based on the use of electrochemical open circuit potential (OCP) for the system under different loading conditions hydrogen techniques and linear voltammetry, plus photoelectron spectroscopy excited by X-ray (XPS) and Scanning Electron Microscopy (SEM) to characterize the formed oxide. Through the results of linear voltammetry and photoelectron spectroscopy excited by X-ray (XPS) been possible to analyze the stability of the oxides formed. In trials of potential open circuit noted the sensitivity of systems with loads of hydrogen and the end of the tests the reversibility of the system test was performed.

**Keywords:** Electrochemistry of titanium. Hydrogen embrittlement. Hydrogen sensor. Hydrogen permeation. Activity of titanium and hydrogen. Reversibility.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Exemplos de danos causados pela entrada de hidrogênio no aço; (a) Empolamento; (b) Trinca induzida por hidrogênio; (c) Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões [WOLF, 2001] ....	26
Figura 2 - Bolhas superficiais produzidas por Empolamento [MERRICK 1989] .....	27
Figura 3 - Corrosão sob tensão [MERRICK, 989] .....	27
Figura 4 - Sensores de pressão [MAUL 2001]: a – sensor de pressão por inserção; b – sensor de pressão externo.metodologia .....	31
Figura 5 - Sensor eletroquímico [MAUL 2001] .....	33
Figura 6 - Sensor de célula combustível [MAUL 2001] .....	35
Figura 7 - Diagrama elétrico do sensor bimetálico [CORREA 1999; MAUL 2001] .....	36
Figura 8 - Representação esquemática do sensor proposto instalado na estrutura exposta a geração de hidrogênio, demonstrando o material sensor (Ti/TiO <sub>2</sub> ), material de referência (Platina) e o eletrólito .....	38
Figura 9 - Curva de Vulcano para reações de Hidrogênio (HER). Relação entre Log I <sub>0</sub> para HER e a força de ligação M - H. .[ JERKIEWICZ, 1998; CONWAY & JERKIEWICZ,2000; LISBOA, 2001] .....	39
Figura 10 - Voltamograma do titânio em solução de NaOH 0,1 mol/L, desaerada; pH 13; Temperatura de 21°C; varredura de -1000 mV a 1000 mV, 20 mV/s; com 8 ciclos .....	42
Figura 11 - Diagrama de Pourbaix para o Ti em meio aquoso: representação dos potenciais de equilíbrio (E/V) em relação ao pH [POURBAIX 1974] .....	46
Figura 12 - Célula eletroquímica utilizada para realização dos experimentos. (a) Fotografia com visão geral da célula, (b) eletrodo de platina acoplado à uma extremidade da célula e (c) eletrodo de trabalho acoplado à outra extremidade da célula .....	49
Figura 13 - Fotografia do eletrodo de referência .....	49
Figura 14 - Eletrodos de Trabalho .....	51
Figura 15 - Fotografia do sistema onde a célula eletroquímica está ligada ao GAMRY para medidas de OCP (a). Fotografia do sistema onde a célula eletroquímica está ligada à fonte para os carregamentos de hidrogênio .....	52
Figura 16 - Técnica de Controle de Corrente [BARD 1980] .....	54
Figura 17 - Voltametrias de varredura linear para eletrodo de Titânio em solução deNaOH 0,1 mol/L, desaerada com pH 13 e 25°C de temperatura; varredura de: (--) -0,75V a 0,3V; (--) -0,75 a 0,6V e (--) -0,75 a 1,5 V todas com velocidade de20mV/s .....	59
Figura 18 - Definição das regiões de crescimento do óxido sobre o metal .....	60

Figura 19 - Medida de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiSC em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 10 minutos e densidade de corrente catódica de 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	63
Figura 20 - Medida de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiSC em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 20 minutos e densidade de corrente catódica de 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	64
Figura 21 - Medida de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiSC em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 30 minutos e densidade de corrente catódica de 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	65
Figura 22 - Variação da Energia de Gibbs de um sistema de mistura entre dois elementos A e B .....	66
Figura 23 - Variação do potencial de circuito aberto em função do numero de ciclos de carregamentos de hidrogênio para os tempos de 10, 20 e 30 minutos .....	68
Figura 24 - Medida de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiCP03 em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 10 minutos e densidade de corrente catódica de 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	70
Figura 25 - Medida de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiCP06 em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 10 minutos e densidade de corrente catódica de 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	71
Figura 26 - Medida de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiCP15 em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 10 minutos e densidade de corrente catódica de 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	72
Figura 27 - Variação do potencial de circuito aberto em função do numero de ciclos de carregamentos de hidrogênio para os eletrodos TiSC, TiCP03, TiCP06 e TiCP15 .....	73
Figura 28 - Medidas de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiSC em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob densidades de correntes catódicas de (A) 10 mA/cm <sup>2</sup> , (B) 20 mA/cm <sup>2</sup> , (C) 30 mA/cm <sup>2</sup> e (D) 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	75
Figura 29 - Variação do potencial de circuito abreto em função do numero de ciclos de carregamentos de hidrogênio para o eletrodo TiSC nas seguintes densidades de correntes: 10, 20, 30 e 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	76
Figura 30 - Medidas de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiCP03 em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob densidades de correntes catódicas de (A) 10 mA/cm <sup>2</sup> , (B) 20 mA/cm <sup>2</sup> , (C) 30 mA/cm <sup>2</sup> e (D) 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	78
Figura 31 - Variação do potencial de circuito abreto em função do numero de ciclos de carregamentos de hidrogênio para o eletrodo TiCP03 nas seguintes densidades de correntes: 10, 20, 30 e 40 mA/cm <sup>2</sup> ..	79

Figura 32 - Medidas de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiCP06 em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob densidades de correntes catódicas de (A) 10 mA/cm <sup>2</sup> , (B) 20 mA/cm <sup>2</sup> , (C) 30 mA/cm <sup>2</sup> e (D) 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	80
Figura 33 - Variação do potencial de circuito aberto em função do numero de ciclos de carregamentos de hidrogênio para o eletrodo TiCP06 nas seguintes densidades de correntes: 10, 20, 30 e 40 mA/cm <sup>2</sup> ..	81
Figura 34 - Medidas de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiCP15 em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob densidades de correntes catódicas de (A) 10 mA/cm <sup>2</sup> , (B) 20 mA/cm <sup>2</sup> , (C) 30 mA/cm <sup>2</sup> e (D) 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	82
Figura 35 - Variação do potencial de circuito aberto em função do numero de ciclos de carregamentos de hidrogênio para o eletrodo TiCP15 nas seguintes densidades de correntes: 10, 20, 30 e 40 mA/cm <sup>2</sup> ..	84
Figura 36 - Ciclo de carregamento de hidrogênio para o eletrodo TiCP15, com densidade de corrente de 10mA/cm <sup>2</sup> , duração de 10 minutos cada e 30 minutos cada medida de OCP .....	86
Figura 37 - Linearização do gráfico de reversibilidade .....	87
Figura 38 - Medidas de potencial variando a espessura da camada de óxido sobre a superfície do material, ou seja, eletrodos TiCP03, TiCP06 e TiCP15 .....	90
Figura 39 - Chapa de Titânio, utilizada nos ensaios de carregamentos de hidrogênio .....	92
Figura 40 - O espectro de XPS do eletrodo de titânio .....	93
Figura 41 - Parte do espectro de XPs para a superfície do óxido de Titânio presente após o primeiro ciclo de carregamento de hidrogênio utilizando 40 mA/cm <sup>2</sup> e com 30 minutos de duração em solução de NaOH 01M .....	94
Figura 42 - As micrografias da região lateral (a) e da região central (b), realizadas com aumento de 3000 vezes .....	95
Figura 43 - EDS da região lateral da amostra .....	96
Figura 44 - EDS da região central da amostra .....	96
Figura 45 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiSC e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 10 mA/cm <sup>2</sup> .....	108
Figura 46 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 45 .....	109
Figura 47 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP03 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 10 mA/cm <sup>2</sup> .....	109
Figura 48 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 47 .....	110
Figura 49 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP06 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 10 mA/cm <sup>2</sup> .....	110

Figura 50 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 49 .....	111
Figura 51 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP15 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 10 mA/cm <sup>2</sup> .....	111
Figura 52 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 51 .....	112
Figura 53 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiSC e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 20 mA/cm <sup>2</sup> .....	113
Figura 54 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 53 .....	113
Figura 55 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP03 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 20 mA/cm <sup>2</sup> .....	114
Figura 56 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 55 .....	114
Figura 57 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP06 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 20 mA/cm <sup>2</sup> .....	115
Figura 58 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 57 .....	115
Figura 59 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP15 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 20 mA/cm <sup>2</sup> .....	116
Figura 60 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 59 .....	116
Figura 61 - Primeira Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiSC e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 30 mA/cm <sup>2</sup> .....	117
Figura 62 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 61 .....	117
Figura 63 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP03 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 30 mA/cm <sup>2</sup> .....	118
Figura 64 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 63 .....	118
Figura 65- Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP06 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 30 mA/cm <sup>2</sup> .....	119
Figura 66 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 65 .....	119
Figura 67 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiC15 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 30 mA/cm <sup>2</sup> .....	120
Figura 68 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 67 .....	120
Figura 69 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiSC e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	121
Figura 70 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 69 .....	121
Figura 71 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP03 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	122

Figura 72 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 71 .....	122
Figura 73 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP06 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	123
Figura 74 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 73 .....	123
Figura 75 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP15 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 40 mA/cm <sup>2</sup> .....	124
Figura 76 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 75 .....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores da espessura do filme de óxido para cada eletrodo .....	61
Tabela 2 - Valores do coeficiente de reversibilidade, do teste de reversibilidade para cada sistema, variando a densidade de corrente e o eletrodo, para um carregamento de hidrogênio de 10 minutos .....	88
Tabela 3 - Valores da primeira medida de potencial, no instante de tempo 0,5 segundos de cada sistema variando a densidade de corrente e o eletrodo, todos com apenas um carregamento de hidrogênio de 10 minutos .....	89

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
1.1	MOTIVAÇÃO .....	15
1.2	OBJETIVOS DO TRABALHO.....	17
1.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	18
<b>2</b>	<b>FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO .....</b>	<b>20</b>
2.1	CARACTERÍSTICAS .....	20
2.2	FONTES DE HIDROGÊNIO .....	20
2.3	REAÇÕES DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	21
2.4	FATORES QUE INFLUENCIAM A PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	23
2.4.1	Fatores metalúrgicos.....	23
2.4.2	Fatores relacionados ao meio .....	24
2.5	TIPOS DE DANOS RELACIONADOS AO HIDROGÊNIO.....	24
<b>3</b>	<b>DETECÇÃO DO HIDROGÊNIO PERMEADO .....</b>	<b>30</b>
3.1	INTRODUÇÃO.....	30
3.2	SENSORES DE PRESSÃO .....	31
3.3	SENSORES DE VÁCUO .....	32
3.4	SENSORES ELETROQUÍMICOS .....	32
3.5	SENSORES DE CÉLULAS COMBUSTÍVEIS .....	34
3.6	SENSORES BIMETÁLICOS.....	35
3.7	SENSOR PROPOSTO .....	37
<b>4</b>	<b>TITÂNIO.....</b>	<b>40</b>
4.1	INTRODUÇÃO.....	40
4.2	TITÂNIO E SEUS ÓXIDOS .....	40
4.3	DIAGRAMA DE FASES DE POURBAIX PARA O TITÂNIO.....	45
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>48</b>
5.1	MATERIAIS UTILIZADOS .....	48
5.1.1	A célula eletroquímica e seus eletrodos.....	48
5.1.2	Eletrólito utilizado .....	51
5.1.3	Equipamentos .....	51
5.2	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	52
5.2.1	Voltametria Linear .....	52
5.2.2	Cronopotenciometria .....	53
5.2.3	Potencial de Circuito Aberto .....	54
5.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL .....	55
5.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	55

5.3.2	Análise de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X).....	55
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>57</b>
6.1	APRESENTAÇÃO .....	57
6.2	CURVAS DE CRESCIMENTO .....	58
6.3	PERFIL DE CURVAS DE CARREGAMENTO.....	62
6.3.1	Influência do tempo de carregamento em materiais sem crescimento Potenciodinâmico do óxido (TiO <sub>2</sub> ) .....	62
6.3.2	Influência da espessura do TiO <sub>2</sub> no carregamento de H <sub>2</sub> .....	69
6.3.3	Perfil de Carregamento para Diferentes Correntes de Carregamento 74	
6.3.3.1	<i>Análise da variação do potencial de circuito aberto para o eletrodo TiSc com a variação da densidade de corrente.....</i>	<i>74</i>
6.3.3.2	<i>Análise da variação do potencial de circuito aberto para o eletrodo TiCP3 com a variação da densidade de corrente.....</i>	<i>77</i>
6.3.3.3	<i>Análise da variação do potencial de circuito aberto para o eletrodo TiCP6 com a variação da densidade de corrente.....</i>	<i>80</i>
6.3.3.4	<i>Análise da variação do potencial de circuito aberto para o eletrodo TiCP15 com a variação da densidade de corrente.....</i>	<i>82</i>
6.4	TESTE DE REVERSIBILIDADE .....	85
6.5	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....	91
6.5.1	Interação titânio-hidrogênio .....	91
6.5.1.1	<i>Análise por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) .....</i>	<i>92</i>
6.5.1.2	<i>Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise de Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS – Energy Dispersion Spectroscopy).....</i>	<i>94</i>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>98</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>100</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>101</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>108</b>



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO

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.

As principais espécies envolvidas no mecanismo de corrosão durante processamento de petróleo pesado são sulfetos e cianetos presentes nos fluidos dos processos. A corrosão do aço carbono pelo sulfeto provoca a formação de hidrogênio atômico e de uma película de sulfeto de ferro. O hidrogênio gerado pode permear através das paredes dos vasos e causar graves danos à estrutura metálica, como empolamentos e vários tipos de trincas, entre outros. O filme de sulfeto formado na superfície do metal possui propriedades protetoras, retardando o processo corrosivo na interface entre o metal e o fluido. Porém, se o cianeto está dissolvido em líquidos do processo de refino, ele desestabiliza o filme de sulfeto, provocando de novo o processo de corrosão e, como consequência, a geração de hidrogênio. [EHMKE, 1981; STRONG et al., 1991; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999].

Como são bem conhecidos pelos usuários e técnicos da área de corrosão, danos estruturais são causados, em muitos casos, pela inclusão de hidrogênio em estruturas metálicas, sendo este hidrogênio gerado por meios ácidos que contém prótons livres, por processos químicos que conduzem a formação de prótons, por formação de hidrogênio atômico, ou até mesmo por gás hidrogênio, adsorvido na estrutura metálica.

Átomos de hidrogênio produzidos eletroquimicamente, assim como aqueles resultantes de outras formas de contaminação, podem entrar na rede cristalina e permear pelo metal. O mesmo afeta negativamente a qualidade e as propriedades do aço durante a sua fabricação e a sua aplicação nas condições de serviço.

O acúmulo de hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca, a qual, sob condições apropriadas, se propagará e

levará à fratura dos componentes metálicos contaminados. O resultado disto é a falha catastrófica e prematura de componentes no ambiente de serviço com tensões aplicadas inferiores às de projeto, ou seja, a fragilização pelo hidrogênio. A interação do hidrogênio com o metal pode ser classificada em três tipos principais:

a) A reação de fragilização por hidrogênio aumenta com a geração de hidrogênio na superfície através de uma reação química. O hidrogênio gerado pode tanto formar bolhas na superfície do metal como também no seu interior. Além disso, o hidrogênio pode precipitar na forma de hidretos na presença de elementos como zircônio, titânio, por exemplo, o que pode causar a degradação da matriz.

b) O hidrogênio gerado no ambiente pode ser adsorvido na superfície como hidrogênio molecular ( $H_2$ ) ou ser absorvido através da estrutura cristalina do metal após a dissociação na forma atômica ( $H^0$ )

c) A fragilização interna por hidrogênio pode ocorrer durante o processo de fabricação do aço, no qual o hidrogênio permeia na estrutura cristalina. Ele fragiliza o aço depois de um período, o qual é função da concentração, da temperatura e do estado de tensões do metal [TIWARI 2000].

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 e dutos do processo [SILVA 2002]. Na prática, o principal problema encontrado 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].

Estes sensores de hidrogênio permitem avaliar a quantidade de hidrogênio permeado através da estrutura metálica das instalações petroquímicas, possibilitando aumentar a vida útil deste equipamento através do controle dos processos corrosivos. Além disso, o sensor de hidrogênio deve permitir o monitoramento on-line do processo de deterioração dos equipamentos, com alta sensibilidade e com tempo de resposta relativamente curto, de fácil instalação e manutenção, alta resistência aos meios agressivos. Os dados obtidos com uso deste sensor devem ser precisos, de fácil tratamento e interpretação.

## 1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo do presente trabalho é avaliação da possibilidade de utilização do sistema titânio/óxido de titânio (Ti/TiO<sub>2</sub>) como medidor de hidrogênio dos sensores. Serão avaliados o comportamento eletroquímico do Ti sem crescimento Potenciodinâmico de TiO<sub>2</sub> (TiSP) colocado diretamente na solução de NaOH, formando o filme TiO<sub>2</sub> espontaneamente, e também do Ti com crescimento Potenciodinâmico de TiO<sub>2</sub> (TiCP) óxido formado na superfície do Ti antes de ser colocado no meio de NaOH. Para avaliar a variação do potencial do sistema em função de ciclos de carregamentos de hidrogênio, serão levantadas e estudadas as hipóteses dos fenômenos que poderiam provocar as alterações no potencial. Posteriormente, serão realizados testes de reversibilidades em todas as condições já utilizadas de carregamentos de hidrogênio. Baseando-se nestes dados pretende-se obter conclusões sobre tempo de resposta e a repetibilidade do sinal de resposta, entre outras variáveis que venham a ser consideradas de interesse para a avaliação da performance do sistema sob investigação.

Ainda, com a finalidade de obter um estudo mais completo destes sistemas, este trabalho tem como objetivos específicos:

- Estudar o comportamento eletroquímico do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> através da técnica eletroquímica de Voltametria Linear (VL) e do potencial de circuito aberto (OCP) antes e após carregamentos com hidrogênio;
- Avaliar a reversibilidade do sistema, ou seja, o tempo necessário para o sistema chegar a condição inicial de OCP antes dos carregamentos com hidrogênio.
- Realizar a caracterização do material (Ti/ TiO<sub>2</sub>) por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) antes e após o carregamento;

### 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Para melhor entendimento do tema abordado, a partir deste ponto a dissertação está estruturada da seguinte maneira:

- Seção 2: Fragilização por hidrogênio

São apresentadas as fontes de hidrogênio na indústria petroquímica, as reações de geração, como também os mecanismos e os tipos de danos por hidrogênio.

- Seção 3: Detecção de hidrogênio permeado

Fornece alguns tipos de sensores para a detecção de hidrogênio, bem como o sensor proposto neste trabalho.

- Seção 4: Titânio

Fornece uma breve descrição sobre o histórico e as propriedades eletroquímicas do Titânio. São apresentadas pesquisas anteriores que investigaram o comportamento eletroquímico do Titânio com influencia do hidrogênio que fornecerão subsídios para a interpretação dos resultados desta dissertação.

- Seção 5: Materiais e métodos

Neste capítulo descreve-se a metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como as técnicas, os materiais e os equipamentos empregados para a sua execução.

- Seção 6: Resultados e discussões

Os resultados das medidas eletroquímicas são apresentados e discutidos com base nas informações constantes nos capítulos anteriores.

- Seção 7: Conclusões

Nesta parte são relacionadas as principais conclusões obtidas no decorrer do trabalho.

- Seção 8: Sugestões

Por fim, são apresentadas sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros.

## 2 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

### 2.1 CARACTERÍSTICAS

Uma característica notável do hidrogênio, a qual em grande parte é responsável pelo processo de fragilização, é a sua alta difusividade [JOHNSON 1984], podendo ficar retido em forma de gás ou mesmo formando hidretos, os quais podem causar danos às propriedades mecânicas podendo até chegar a ruptura do material [HIRTH 1984]. Para isso é importante se conhecer as prováveis fontes deste hidrogênio e as reações envolvidas, as teorias dos mecanismos que causam a fragilização e ainda os tipos de danos que ocorrem com maior frequência.

### 2.2 FONTES DE HIDROGÊNIO

A única espécie capaz de se difundir nos metais é o hidrogênio atômico (H). Devido a seu pequeno volume e sua grande mobilidade se difundindo rapidamente na malha cristalina. Já o hidrogênio molecular ( $H_2$ ) não é capaz de se difundir entre os metais [FONTANA 1986].

A fonte fornecedora de hidrogênio pode estar ligada a um processo corrosivo do metal, acompanhado do desprendimento do hidrogênio. Em ambientes ácidos existentes na indústria petroquímica, principalmente na extração de hidrocarbonetos, o hidrogênio é produzido durante uma reação eletroquímica entre a corrosão do aço e o ambiente que contém  $H_2S$  [SERNA et al., 2006].

Um equipamento ou duto em contato com o  $H_2S$  em solução aquosa sofre um ataque nocivo do hidrogênio através da remoção dos átomos de ferro na superfície do metal, ou através da adsorção e difusão de átomos de hidrogênio para o interior da rede cristalina do metal, podendo ser caracterizada pelo surgimento de trincas associadas, ou não, a um estado de tensão aplicado.

As principais fontes são os processos eletroquímicos, como decapagem ácida, eletrodeposição e a aplicação exagerada de proteção catódica, nos quais o hidrogênio é gerado pela semi-reação catódica [ROBINSON et al., 1990]. O hidrogênio que difunde pelo metal pode ser gerado por meios ácidos que contêm prótons livres ( $H^+$ ), por processos químicos que conduzam à formação de prótons,

pela formação de hidrogênio atômico ( $H^0$ ), ou até mesmo por gás hidrogênio ( $H_2$ ), adsorvido na estrutura metálica. Estas condições são frequentemente encontradas nas correntes líquidas e gasosas que circulam por uma refinaria, indústria química ou petroquímica [CORREA 1999]. Como resultado, o hidrogênio atômico, eventualmente formado na superfície do aço em contato com estes meios, pode penetrar na parede de aço e ficar retido em inclusões ou descontinuidades como hidrogênio molecular ( $H_2$ ) gerando tensões que provocam trincas e corrosão [SILVA 2000].

### 2.3 REAÇÕES DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Nas indústrias de petróleo, 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 pela seguinte sequência:

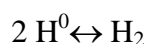


Onde,  $H^0$  = hidrogênio atômico formado na superfície do aço;

$H_m^0$  = hidrogênio absorvido pelo aço.

Os íons de ferro são removidos da superfície do aço formando o sulfeto férrico, 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,  $H^0$ , que se difundiu através do aço, quando emerge na superfície externa, se recombina para formar hidrogênio molecular ( $H_2$ ) conforme [CORRTEC 1991; SILVA 2002]:



Equação 5

Os danos estruturais são causados, em muitos casos, pela inclusão de hidrogênio em estruturas metálicas, sendo este hidrogênio gerado por meios ácidos que contêm prótons livres (cátion  $H^+$ ), por processos químicos que conduzem à formação de prótons, por formação de hidrogênio atômico ( $H^0$ ), ou até mesmo por gás hidrogênio ( $H_2$ ), adsorvido na estrutura metálica [CORREA 1999]. As condições, para estes processos ocorram, são frequentemente encontradas nas correntes líquidas e gasosas que circulam por uma refinaria, indústria química ou petroquímica. Como resultado, o hidrogênio atômico, eventualmente formado na superfície do aço em contato com estes meios, pode penetrar na parede de aço e ficar retido em inclusões ou descontinuidades como hidrogênio molecular gerando tensões que provocam trincas e corrosão [SILVA 2000; MAUL 2001].

O tipo de dano causado aos materiais é dependente das propriedades mecânicas e físicas do material, tais como resistência e microestrutura. Aços relativamente pouco resistentes geralmente sofrem com a formação de vazios, próximo a inclusões e no caso de estruturas forjadas, isto pode levar à processos de formação de trincas induzidas por hidrogênio [HIRTH 1985; ROBINSON & HUDSON 1990].

As grandes concentrações de hidrogênio encontradas em aplicações de processamento de hidrocarbonetos e na indústria petroquímica podem causar descarbonização superficial, delaminação e formação de bolhas. Em contraste aos aços pouco resistentes, os aços mais resistentes, quando submetidos à tensões, podem falhar por processos de fragilização por hidrogênio com poucas outras evidências microestruturais [ROBINSON & HUDSON 1990].



## 2.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

A suscetibilidade dos metais a permeação e fragilização ao hidrogênio dependem tanto de fatores metalúrgicos quanto de fatores ambientais. Dentre os fatores metalúrgicos estão a presença de elementos de liga, a microestrutura, segregações e inclusões não metálicas. Já em relação aos fatores ambientais pode-se citar a presença de  $H_2S$  e  $CO_2$ , a temperatura, pH do meio e a presença de íons agressivos como o  $Cl^-$  [ELBOUJDAINI *et al.* 1994; MORRIS *et al.* 1995].

### 2.4.1 Fatores metalúrgicos

Ramírez *et al.* [2008] investigaram a influência da microestrutura de um aço Fe-C-Mn, tratado termicamente com diferentes meios de resfriamento, em relação à susceptibilidade à corrosão sob tensão (SSC). Eles avaliaram que com o aumento da temperatura de operação, independente da microestrutura, a taxa de corrosão aumentava, sendo maior para uma estrutura ferrítica que para uma estrutura martensítica. Com o aumento da temperatura, também foi possível verificar a maior solubilidade do aço ao hidrogênio, sendo que para os aços martensítico esta solubilidade é maior. A maior susceptibilidade à corrosão sob tensão foi para os aços martensíticos, entretanto a 25°C, aços ferríticos e bainítico-ferríticos apresentaram maior susceptibilidade. Esta susceptibilidade diminui com o aumento da temperatura de 25 pra 70°C.

Suardi *et al.* [2007] determinaram o coeficiente de difusão do hidrogênio em uma liga Ti-45%Al tratada termicamente e avaliaram a influência da microestrutura na difusividade do hidrogênio. Pelo estudo, verificaram que amostras temperadas em água têm maior tendência a sofrer fragilização por hidrogênio do que amostras resfriadas ao ar, pois a mesma apresenta um nível maior de tensões.

Parvathavarthini *et al.* [1998] analisaram a influência da microestrutura na permeabilidade, difusividade e solubilidade do hidrogênio em aço ferrítico 9%Cr - 1%Mo, o qual tem sido muito utilizado na indústria de petróleo. Os resultados obtidos sugeriram que os defeitos agiam como armadilhas para o hidrogênio. A estrutura martensítica obtida em têmpera em água oferece uma resistência alta a permeação do hidrogênio e alta solubilidade do hidrogênio devido a sua complexa microestrutura.

Brass *et al.*, [1995] avaliaram a influência da quantidade de contornos de grão. Segundo os autores, a permeação do hidrogênio ocorre preferencialmente pelos contornos de grão. Foram analisadas amostras com alta pureza de níquel com tamanhos de grão de 25 e 150 $\mu\text{m}$  e níquel monocristalino. Na temperatura ambiente, foi observado que a permeabilidade do hidrogênio era maior na amostra de menor tamanho de grão, o que mostra a influência da densidade de contornos de grão, ou seja, quanto maior a densidade de grãos, maior a quantidade de caminhos preferenciais para a permeação do hidrogênio.

#### 2.4.2 Fatores relacionados ao meio

Foi constatado que a deterioração por hidrogênio pode ocorrer tanto em condições ácidas, como alcalinas. Em estudos conduzidos a pH menor do que 7, as taxas de permeação geralmente aumentaram com a diminuição do pH. Com relação ao efeito das pressões parciais do  $\text{H}_2\text{S}$  e do  $\text{CO}_2$ , diferentes resultados foram obtidos nos estudos de laboratório. Em alguns trabalhos, as taxas de permeação de hidrogênio aumentaram com o aumento da pressão parcial de  $\text{H}_2\text{S}$ . Outros sugeriram que as taxas aumentavam com o incremento das pressões parciais de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$ , sendo menor o efeito deste último. E, por fim, baixa pressão parcial de  $\text{H}_2\text{S}$  e alta pressão parcial de  $\text{CO}_2$  resultou em altas taxas de permeação. A altas  $p_{\text{H}_2\text{S}}$ , filmes estáveis de sulfeto formaram-se e reduziram as taxas de permeação de hidrogênio. Na ausência de polissulfeto, a permeação de hidrogênio aumentou com a elevação da  $p_{\text{H}_2\text{S}}$  e pH na faixa de 8 a 10 [SILVA 2002].

Além disso, cloretos aparentaram ter pouco efeito sobre a permeação em soluções ácidas. A maior parte da literatura sugere que o pH é a variável que apresenta maior influência nas taxas de permeação em presença de  $\text{H}_2\text{S}$  [NACE 1994; SILVA 2002].

## 2.5 TIPOS DE DANOS RELACIONADOS AO HIDROGÊNIO

Na maioria das vezes, o hidrogênio penetra na estrutura do metal durante uma ação metalúrgica, tais como fundição e soldagem, ou durante uma reação eletroquímica. Neste caso o hidrogênio é gerado diretamente na superfície do metal durante uma reação catódica da eletrodeposição ou da corrosão, entre outros

[ROBINSON e HUDSON 1990; RAYMOND 1998; ASSIS *et. al.*2012]. Devido o interesse deste estudo, neste trabalho serão discutidos somente processos relacionados à geração do hidrogênio durante reação de corrosão, penetração dele na estrutura metálica do material e interação entre hidrogênio e a matriz metálica.

Parte de hidrogênio gasoso formado durante reação catódica vai permear através da estrutura do metal. Este processo pode ser dividido em três etapas. Primeiramente, o hidrogênio gasoso vai se condensar na superfície do metal, formando uma camada de espessura na ordem uma ou duas moléculas. Este efeito é conhecido como adsorção. Durante esta etapa acontece a dissociação das moléculas do gás, pois, de acordo com a Lei do Sieverts, a permeação do hidrogênio gasoso é impossível [COTTERILL 1961; BRANDOLIN 2012].

Numa segunda etapa, acontece uma transferência dos átomos de hidrogênio da camada adsorvida para as primeiras camadas da estrutura cristalina do metal. Este processo conhecido como absorção. Já na terceira etapa, o hidrogênio absorvido vai difundir através da estrutura metálica do material [COTTERIL, 1961; BRANDOLIN 2012].

Durante difusão o hidrogênio interage com átomos da matriz metálica. Existem quatro tipos de interação entre metal e hidrogênio [COTTERILL 1961; BRANDOLIN 2012]:

- (a) Hidrogênio reage com metais alcalinos e metais alcalino-terrosos formando hidretos iônicos, geralmente, cristalinos.
- (b) Interagindo com metal do grupo IVB, VB e VIB o hidrogênio forma hidreto covalente, que é gasoso na temperatura do ambiente.
- (c) Cromo, Ferro, Cobalto, Níquel, Cobre, Prata, Platina, Magnésio, Molibdênio e Alumínio formam com o hidrogênio uma solução sólida. Estes metais formam uma inclusão endotérmica.
- (d) Os metais do grupo IVA e VA, junto com as Terras Raras e os Actínídeos formam “pseudo-hidretos”. Estes metais formam uma inclusão exotérmica.

Interagindo com os metais,  $H_2$  pode causar danos mecânicos, chamados danos por hidrogênio. Este tipo de falha na maioria das vezes é relacionada com combinação das ações do hidrogênio e das tensões aplicadas ou residuais. Na indústria petroquímica, onde os meios contenham sulfetos, a fonte de hidrogênio que

causa danos é proveniente da corrosão do aço da parede dos vasos [MERRICK, 1989]. Nestas condições, existem três tipos principais de corrosão dependentes do hidrogênio [SILVA 2000; MERRICK 1988; GENTIL 2007]:

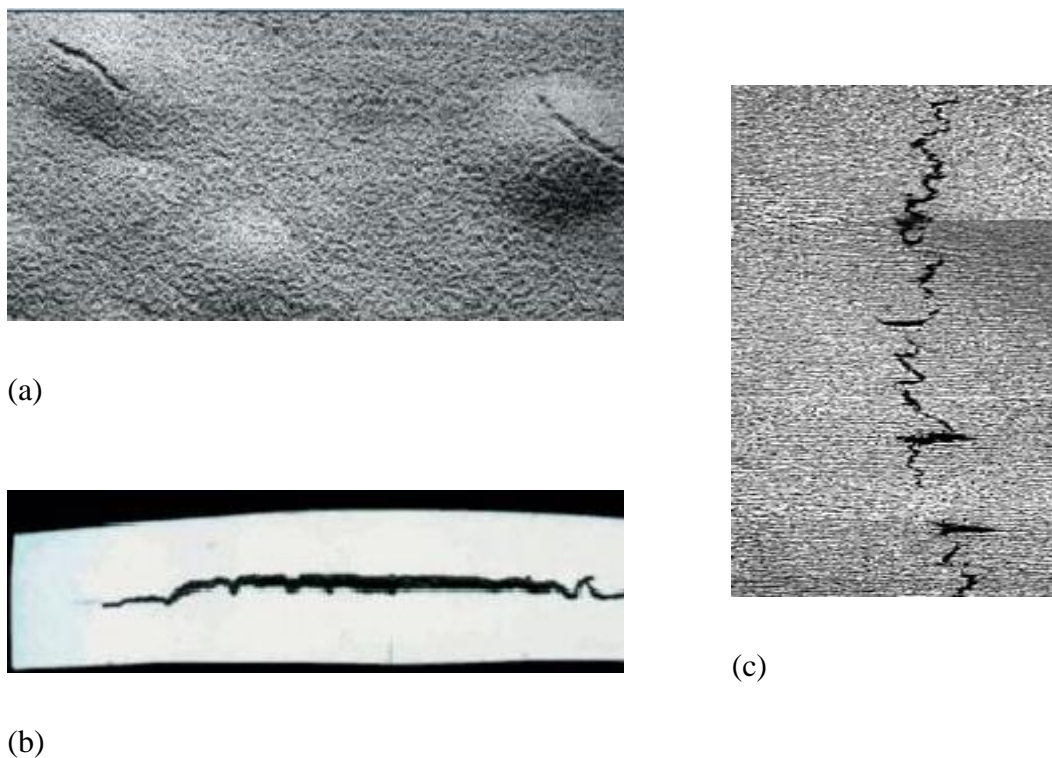


Figura 1 - Exemplos de danos causados pela entrada de hidrogênio no aço; (a) Empolamento; (b) Trinca induzida por hidrogênio; (c) Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões [WOLF, 2001].

Empolamento (Figura 2): Esta forma de trincamento é paralela à superfície da chapa de aço, é causada pela acumulação de hidrogênio molecular, formado a partir de hidrogênio atômico absorvido em inclusões não metálicas e outras descontinuidades dentro do aço. O hidrogênio molecular, diferentemente do hidrogênio atômico não consegue atravessar o aço, e à medida que a concentração de hidrogênio aumenta a pressão no interior das descontinuidades também cresce.

“Empolamento” resulta da formação de várias inclusões ou descontinuidades situadas a uma mesma profundidade no aço [MERRICK 1989] (Figuras 1 (a) e 2).

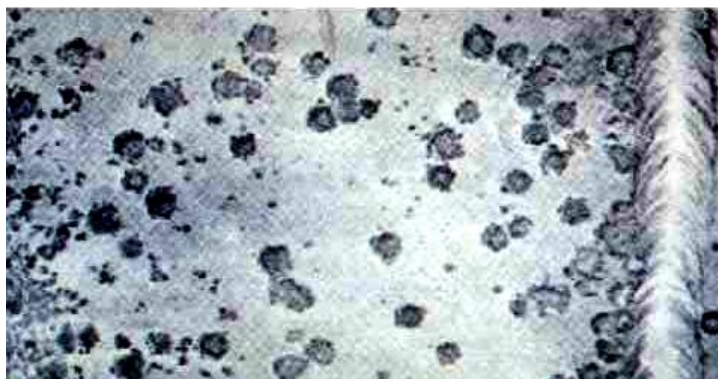


Figura 2 - Bolhas superficiais produzidas por Empolamento [MERRICK 1989].

A suscetibilidade de aços a esse tipo de fenômeno pode ser reduzida com a adição de ligantes, como o cálcio e com redução do conteúdo de enxofre no aço [MERRICK 1989].

**Trinca induzida por tensões orientadas provocadas por hidrogênio** (Figura 1(c)): é uma forma especial do HB. É caracterizada pela formação de uma rede de pequenas fissuras por hidrogênio, as quais são perpendiculares à direção da tensão aplicada. Essas fissuras podem ligar-se, formando uma trinca que atravessa toda a espessura da parede [MERRICK 1989]. Esse tipo de trincamento pode ocorrer se o aço estiver submetido a uma tensão maior que 30% do seu módulo de resistência [MERRICK 1989].

**Corrosão sob tensão** (Figura 3): É o trincamento que resulta do carregamento de aços com alta dureza e/ou resistência mecânica [MERRICK 1989].

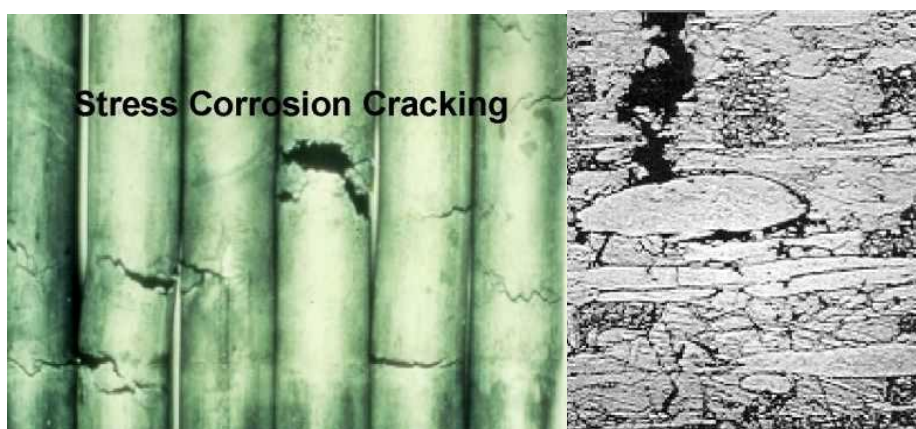


Figura 3 - Corrosão sob tensão [MERRICK, 1989].

O primeiro incidente de corrosão sob tensão (SCC) em tubulações de gás natural foi registrado por volta de 1965. Uma característica deste tipo de falha é a presença de centenas de trincas superficiais longitudinais no seio da parede da tubulação que se juntam para formar defeitos superficiais longos. O trincamento é geralmente intergranular e as faces das fraturas são recobertas com magnetita escura ou filmes de carbonato de ferro com pequena evidência de corrosão geral, causados por soluções de carbonato-bicarbonato e pH elevados. Por volta dos anos 80, foram registrados casos de fraturas em pH inferior a 8, conhecida como corrosão sob tensão em pH abaixo (low-pH SCC). Este tipo de falha ocorre em meios contendo dióxido de carbono diluído (CO<sub>2</sub>) [CORREA 1999].

Na indústria do petróleo a dureza dos aços é limitada a 200 Brinell (BNH), e a resistência geralmente limitada a 90 ksi (620 MPa) para prevenir trincamentos. Um novo aspecto é que pequenas áreas duras que excedem 200 BNH são formadas na zona afetada pelo calor adjacente à soldas que causam trincamentos significativos. Essas pequenas zonas não são detectadas pelas técnicas comuns de medida de dureza, normalmente utilizadas para monitorar a construção de vasos de pressão [MERRICK 1989].

Trincas em vasos de aço utilizados no processo de refino de petróleo, que operam a altas pressões, têm sido identificadas como um dos maiores problemas em refinarias. Embora aproximadamente a metade destas trincas pareçam ser causadas por defeitos de soldagem, o restante tem sido consequência da penetração de hidrogênio no aço [SILVA 2007]. A exposição do aço a meio que contém hidrogênio ocasiona severo trincamento no material podendo gerar: trincas induzidas pelo hidrogênio, trincas induzidas por hidrogênio e orientadas por tensão ou mesmo corrosão sob tensão. Em todos os tipos de corrosão dependentes de hidrogênio, o cianeto é considerado como principal agente promotor do mecanismo de corrosão [CORREA 1999; SILVA 2000; MAUL 2001; FRANCESCHINI 2011].

Com a finalidade de minimizar estes problemas causados em parte por penetração de hidrogênio no aço, já existem algumas formas de se detectar o Hidrogênio permeado, como por exemplo, os sensores de hidrogênio. No próximo capítulo serão apresentados os modelos de sensores já existentes, como funcionam, as suas competências e suas limitações. Devemos considerar que estes danos causados pela permeação do hidrogênio através do material possuem um efeito

cumulativo, porém neste trabalho a preocupação inicial é em detectar o hidrogênio permeado e não as causas do acúmulo dele no material.

### **3 DETECÇÃO DO HIDROGÊNIO PERMEADO**

#### **3.1 INTRODUÇÃO**

Como já foi mencionado anteriormente, a permeação de hidrogênio através de metais está presente em máquinas, equipamento, tubulações, ou outros equipamentos metálicos, utilizados na indústria de petróleo, refinarias, indústrias químicas, indústrias petroquímicas, unidades para produção, bombeamento, transporte e armazenamento de petróleo e gás, tanques, máquinas, e equipamentos que trabalham com hidrogênio, ou substâncias químicas que podem gerar hidrogênio, e indústrias nucleares, provocando, na maioria das vezes a destruição catastrófica do item sob permeação [CORREA 1999; SILVA 2000; MAUL 2001; GENTIL 2003].

Os danos estruturais causados pelo hidrogênio são bastante variados e vários processos foram concebidos para controlar estes danos, como formar uma camada de material protetor, controlar as condições do fluido em contato com o material submetido à corrosão, etc. O problema principal relacionado ao hidrogênio é como medir de modo seguro e economicamente viável, e principalmente, no menor tempo possível, 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].

Um grande esforço tem sido feito no momento para obter um sensor de hidrogênio que permite realizar medidas on-line, com tempo de resposta curto, de fácil instalação, com pouca manutenção, e que forneça resultados precisos e exatos, com integração para sistemas de processamento de dados e, é claro, com o menor custo possível, uma vez que o processo de deterioração que ocorre em plantas de processamento contínuo necessita de uma ação corretiva rápida [CORREA 1999; RODRIGES 2004; SILVA 2007].

Métodos de determinação de hidrogênio a alta temperatura que frequentemente empregam extração à vácuo, medem a quantidade total de hidrogênio no aço, incluindo o hidrogênio retido em contornos de grão e em inclusões da microestrutura. Estes métodos são geralmente destrutivos e pouco práticos para serem aplicados na indústria. Em contraste, métodos eletroquímicos, baseados na oxidação do hidrogênio que emerge da superfície do metal, detectam



apenas o hidrogênio móvel e aquele retido em sítios reversíveis. São essas formas de hidrogênio que se acredita serem mais importantes, pois podem difundir-se para defeitos do material e causar fragilização [ROBINSON & HUDSON 1990].

Os sensores para hidrogênio permeado em estruturas metálicas desenvolvidos até agora pode ser classificados em 5 grupos principais: sensores de pressão, sensores de vácuo, sensores eletroquímicos, sensores de células combustíveis, e sensores bimetálicos [MAUL 2001; CORREA 1999].

### 3.2 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 ( $H^0$ ), de acordo com as equações já apresentadas, quando estes átomos atravessam a superfície permeada pelo hidrogênio, ou as paredes de um tubo de reacional inserido no meio gerador de hidrogênio [NACE 2004; THOMASON 1984; BERKOWITZ & HOROWITZ 1982]. Figura 4 apresenta esquematicamente dois tipos de sensores de pressão: sensor de pressão por inserção e sensor de pressão externo [MAUL 2001]. Estes tipos de sensores 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 [CORREA 1999; CORRTEC 1991].

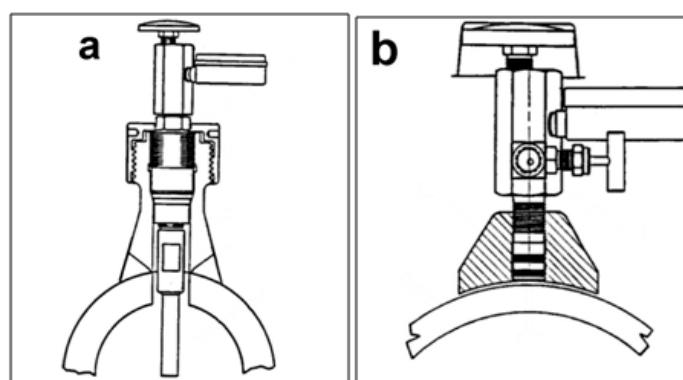


Figura 4 – Sensores de pressão [MAUL 2001]: a – sensor de pressão por inserção; b – sensor de pressão externo.metodologia

Tendo em vista os dados experimentais e a equação constitutiva de Wiechert, que modela o comportamento mecânico de MVEs em termos do módulo de relaxação, a metodologia se resume a comparar os valores de tensão experimental e teórica. Assim, definindo uma medida de diferença entre eles, esta é minimizada via técnica híbrida de otimização, fornecendo como resultado final os parâmetros que caracterizam o material sob investigação.

### 3.3 SENSORES DE VÁCUO

Sensores de vácuo são baseados na alteração da corrente de uma válvula eletrônica de vácuo, quando seu lado exterior, feito em aço, sofre corrosão por hidrogênio, sendo a corrente proporcional à massa de hidrogênio que chega ao tubo [WARREN 1987; NACE 1984; THOMASON 1984; CORREA 1999]. 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 necessários à sua construção e a fragilidade para serem utilizados nas condições severas de funcionamento de uma planta de óleo [CORREA 1999; CORRTEC 1991].

### 3.4 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Começando com os trabalhos de Devanathan e Stachurski (1962 e 1963), que tentaram inicialmente determinar a difusividade de hidrogênio através de pratos metálicos, utilizando uma célula eletroquímica dupla, na qual a peça metálica a ser testada era a superfície que separava as duas semi-células uma da outra [CORREA 1999]. Foram desenvolvidos sensores eletroquímicos baseados na oxidação de hidrogênio atômico ( $H^0$ ) e redução eletroquímica hidrogênio iônico ( $H^+$ ) formado, produzindo hidrogênio molecular ( $H_2$ ), com a corrente elétrica de oxidação sendo proporcional à massa de hidrogênio permeado [CORREA 1999; CORRTEC 1991]. Baseados neste princípio foram desenvolvidas algumas variantes: sonda de paládio [FONDEUR et al. 1983], sonda de níquel (Barnacle cell) [BERMAN & AGARWALA

1968; BERMAN et al., 1979; MANSFELD et al. 1982], sonda de níquel – NiOOH (Yoshizawa) [YAMAKAWA et al. 1986a e 1986b], sondas de eletrólito sólido [LYON & FRAY 1984; CORRTEC 1991]. Figura 5 é uma apresentação esquemática de um sensor eletroquímico.

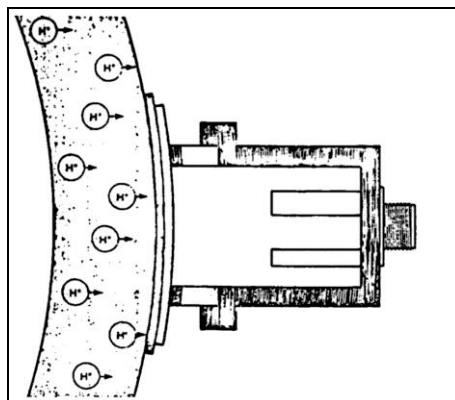


Figura 5 – Sensor eletroquímico [MAUL 2001]

Neste modelo, a principal desvantagem é o uso de metais nobres, tais como paládio, resultado em um aumento dos custos de fabricação. Sensores eletroquímicos são geralmente de construção complexa e necessitam de instrumentação cara, possuem uma velocidade de resposta baixa, agravada pela necessidade de um conjunto externo para polarização do conjunto, e com a desvantagem adicional de uma vida útil limitada, uma vez que as reações eletroquímicas implicam no consumo das células [CORREA 1999]. Além disso, os processos eletroquímicos podem ser muito complicados e podem estar sujeitos a interferência provocadas pelo meio ou por contaminação do eletrólito, pela temperatura, etc.

A Célula de Devanathan e Stachurski (CDS), na sua concepção original ou modificada para superar limitações construtivas ou operacionais (meio líquido, instrumentação e eletrônica relativamente cara e complicada, vida útil reduzida), têm sido utilizada por diversos pesquisadores como referência no desenvolvimento e teste de outros sensores de hidrogênio [BERKOWITZ & HOROWITZ 1982; ROBINSON & HUDSON 1990; CHENG & DU 1993; ELBOUJDANI 1994].

### 3.5 SENSORES DE CÉLULAS COMBUSTÍVEIS

Sensor de célula combustível, recentemente desenvolvido, é objeto de uma patente nos EUA (USNN 09/119.088, de Yépez & Vera), faz uso do princípio de uma célula combustível onde existe geração de corrente elétrica quando o hidrogênio gerado pelo meio corrosivo reage com ar formando água [APPLEBY 1987; CORREA 1999; YÉPES 1999]. O hidrogênio atravessa a superfície sob corrosão (ânodo) na forma sua atômica ( $H_0$ ), é transformado em hidrogênio iônico ( $H^+$ ) quando entra em contato com um eletrólito, reagindo com oxigênio do ar em um cátodo poroso, formando água e gerando assim uma corrente elétrica. Uma vez que cada átomo de hidrogênio fornece um elétron, a corrente medida é proporcional ao fluxo de hidrogênio pela superfície [CORREA 1999; YÉPES 1999]. Um exemplo deste tipo de sensor é apresentado esquematicamente na Figura 6. Este tipo de sensor não elimina as desvantagens dos sensores eletroquímicos, ainda necessitando de um conjunto eletrônico externo, com um aumento do tempo de resposta e instrumentos de medida complexos e caros [CORRTEC 1991; CORREA 1999; YÉPES 1999].

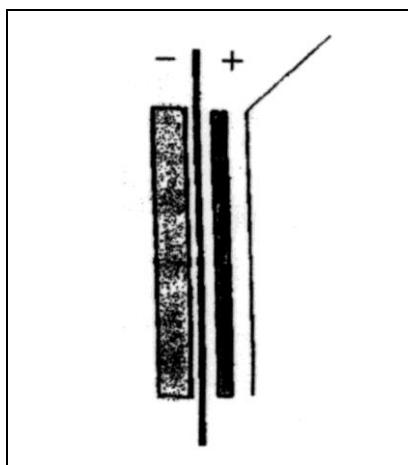


Figura 6 – Sensor de célula combustível [MAUL 2001]

Este sensor tem sido adaptado para trabalhar a temperaturas elevadas, pois podem ser construídos em materiais cerâmicos e não necessitam de eletrólitos líquidos [NISHIMURA et al., 1996]. Os tipos mais promissores de óxidos condutores são alguns tipos de óxidos complexos próton-condutores [FUKATSU et al., 1995], conhecidos como óxidos do tipo perovskita [YANG & NOWICK 1996].

### 3.6 SENSORES BIMETÁLICOS

A proposta de mais um tipo de sensores, sensores bimetálicos, foi feita recentemente [CORREA 1999; MAUL 2001]. O dispositivo proposto utiliza alterações nas propriedades físicas de uma junção de condutores dissimilares, como os largamente utilizados em termopares para medir temperatura. Tais alterações são uma função da diferença de densidade eletrônica na rede atômica de cada material, a qual é extremamente influenciada pelo fluxo de hidrogênio atômico ( $H^0$ , o qual contém um elétron desemparelhado) através desta junção. O sensor construído e instalado de tal um modo que permite medir adequadamente valores de potencial entre um par sensor e um par de referência. O valor medido é uma função da taxa de fluxo de hidrogênio que permeia a superfície metálica sendo monitorada.

Os sensores bimetálico têm grandes possibilidades de superar as desvantagens dos sensores e processos em uso atualmente. Utilizando conceitos de instrumentação básica, como termopares, para uma nova aplicação, através do uso das propriedades físicas da junção de materiais dissimilares, e composta de duas partes, sendo uma das partes, um par sensor, soldado na superfície metálica em contato com o meio gerador de hidrogênio que se deseja formar uma continuidade metalúrgica com aquela superfície, ou unida àquela superfície de qualquer outro modo que garanta a difusão de hidrogênio por este par, sendo, desta forma sujeito à permeação por hidrogênio. Já a outra parte, o par de referência, apenas fixo à superfície metálica em contato com o meio gerador de hidrogênio, de tal um modo que não forme nenhuma continuidade metalúrgica com aquela superfície, não havendo desta forma nenhuma permeação de hidrogênio pela superfície. O par sensor e o par de referência são ambos conectados a medidores de propriedades elétricas, como, por exemplo, potencial elétrico, sendo a diferença daquelas propriedades elétricas entre os pares uma função do fluxo de massa de hidrogênio que atravessa a superfície [CORREA 1999; MAUL 2001].

Para garantir a existência deste fluxo, o par sensor precisa formar uma rede cristalina com continuidade metalúrgica com a superfície a ser medida [CORREA 1999; MAUL 2001]. A temperatura também possui influência sobre estas propriedades sendo necessário um par de referência, construído com os mesmos materiais dissimilares do par sensor, e em contato com a mesma superfície de tal modo a permanecer à mesma temperatura que o e eliminar a influência da

temperatura sobre o potencial medido. Como o potencial medido no par de referência deve apenas ser gerado pela temperatura, é necessário que este não seja permeado pelo hidrogênio. Assim, o par de referência é fixo à superfície a ser medida de modo a não formar nenhuma continuidade metalúrgica com aquela superfície, não sendo permeado pelo hidrogênio [CORREA 1999; MAUL 2001].

Figura 7 apresenta diagrama elétrico de um sensor bimetálico.

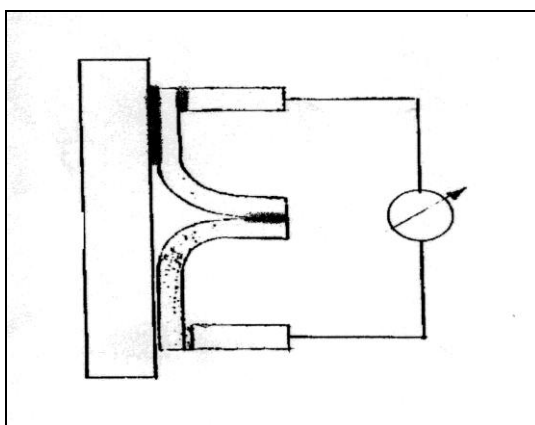


Figura 7 – Diagrama elétrico do sensor bimetálico [CORREA 1999; MAUL 2001]

As vantagens deste sensor são: a possibilidade de obter um processo de medição de fluxo mássico de hidrogênio com um sensor de construção fácil, barato e de instalação simples, que pode ser montado externamente como também por inserção, com um baixo custo de manutenção, com uma vida útil ilimitada, com altas velocidades de resposta, com um pequeno número de equipamentos periféricos, e com precisão e exatidão equivalentes ou melhores que as obtidas pelos métodos utilizados atualmente [CORREA 1999; MAUL 2001]. Como desvantagem deste sensor pode ser citada a possibilidade de rápida saturação do par sensor com posterior difusão de hidrogênio dentro da estrutura do par referência. Este processo provoca respostas imprecisas do sensor.

Como pode ser visto, o controle de danos nas estruturas dos aços das unidades que compõe o processo de refino de petróleo torna-se cada vez mais importante. Desta forma, a detecção da presença do hidrogênio nas estruturas metálicas dos equipamentos através da utilização dos sensores capazes de detectar o hidrogênio permeado promete ser muito promissor no combate com este tipo de problema. Estes dispositivos permitem avaliar a quantidade de hidrogênio permeado

através da estrutura metálica das instalações petroquímicas, possibilitando aumentar a vida útil deste equipamento através do controle dos processos corrosivos. Além disso, o sensor de hidrogênio deve permitir o monitoramento on-line do processo de deterioração dos equipamentos, com alta sensibilidade e com tempo de resposta relativamente curto, de fácil instalação e manutenção, alta resistência aos meios agressivos. Os dados obtidos com uso deste sensor devem ser precisos, de fácil tratamento e interpretação.

### 3.7 SENSOR PROPOSTO

O modelo proposto neste trabalho é uma adaptação do sensor bimetálico, composto por um eletrodo metálico e um eletrodo de referencia. O primeiro eletrodo é soldado numa superfície metálica que está em contato com o meio gerador de hidrogênio que se deseja medir, esta forma de contato permite formar uma continuidade metalúrgica com a superfície para garantir a difusão do hidrogênio por este eletrodo. O eletrodo sensor e o eletrodo de referencia estão separados por um eletrólito sólidos e conectados a medidores de propriedades elétricas, como potencial elétrico, sendo que a diferença das propriedades elétricas dos eletrodos é função do fluxo de hidrogênio que atravessa o eletrodo sensor.

Na figura 8 pode-se observar um modelo esquemático do sensor. Ele será formado de um material sensor ( $Ti/TiO_2$ ), um polímero condutor iônico, como eletrólito, e de um referência que poderá ser usado a platina.

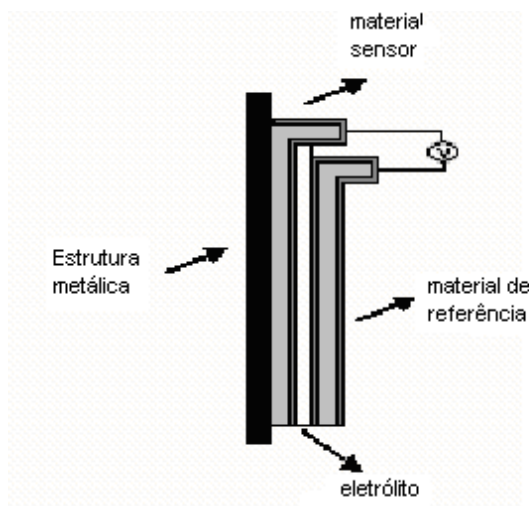


Figura 8 - Representação esquemática do sensor proposto instalado na estrutura exposta a geração de hidrogênio, demonstrando o material sensor (Ti/TiO<sub>2</sub>), material de referência (Platina) e o eletrólito.

Para a confecção deste sensor serão necessários alguns testes, como avaliar a difusividade do hidrogênio nos sistemas, obter uma melhor compreensão do mecanismo de interação do hidrogênio nos sistemas e avaliar a variação do potencial eletroquímico do sistema Ti/TiO<sub>2</sub> devido a interação com o hidrogênio.

Para a correlação entre a atividade do hidrogênio em vários metais de transição foi utilizada a Curva de Vulcano apresentada na Figura 9, a qual relaciona o logaritmo da densidade de corrente com a força de ligação M - H, que se refere a entalpia do sistema. O metal, que pode ser chamado de eletrocatalisador, adsorve o hidrogênio. Se a entalpia de adsorção é baixa, então ocorre uma ligação fraca M-H. À medida que a entalpia de adsorção aumenta, a superfície coberta de hidrogênio aumenta. No entanto, deve ser reconhecido que, se a ligação M - H torna-se muito forte, há uma menor probabilidade das espécies adsorvidas interagirem com outras espécies adsorvidas, o que pode conduzir a uma superfície coberta com uma monocamada de hidrogênio que, subsequentemente, bloqueia a superfície. Assim, a entalpia de adsorção deve ser suficientemente alta para promover a adsorção do reagente, porém baixa o suficiente para ocorrer a dessorção do produto recém-formado, aqui o H<sub>2</sub>.



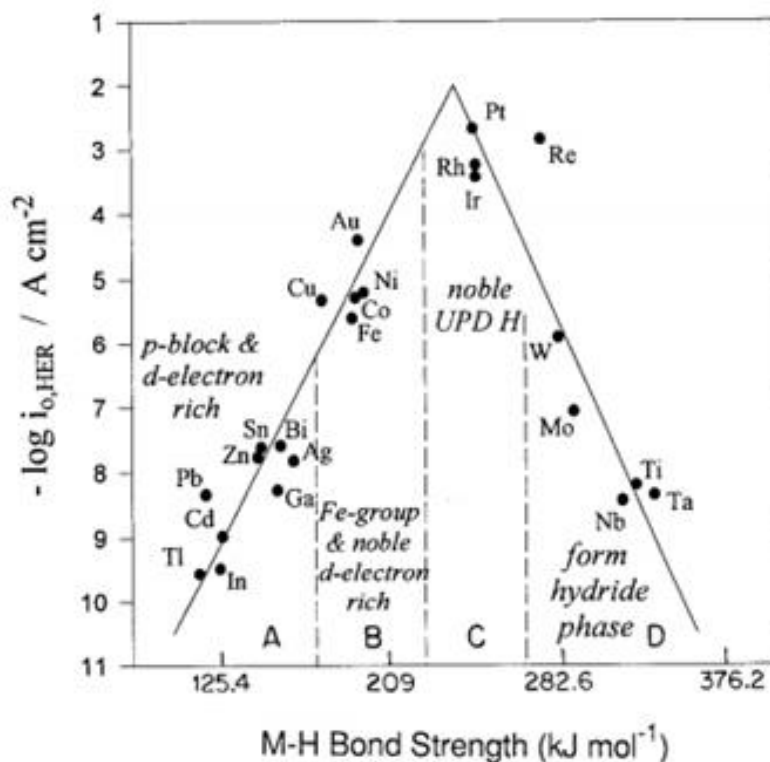


Figura 9 – Curva de Vulcano para reações de Hidrogênio (HER). Relação entre Log I0 para HER e a força de ligação M - H. [JERKIEWICZ, 1998; CONWAY & JERKIEWICZ, 2000; LISBOA, 2001]

Pela análise do gráfico de Vulcano (figura 9) podemos observar que os metais Titânio, Tântalo e Nióbio, apresentam alta entalpia de adsorção M - H, o que nos diz que a ligação Ti-H, por exemplo, pode ser estável o suficiente para apresentar sinal de mudança de OCP quando estes dois estiverem interagindo durante a medida no sensor.

Então, a escolha do titânio como metal para o sensor parte da intenção de se obter um sensor que apresente boa resposta, ou seja, sensibilidade em pouco tempo na mediada de OCP, quando o hidrogênio entrar em contato com o metal. E ainda uma boa reversibilidade de potencial, fazendo com que o material seja usado várias vezes e para várias análises. Também por ser o único material, dos três já citados anteriormente, que ainda não foi estudado para esta funcionalidade, uma vez que, o Tântalo e Nióbio já foram estudados [SILVA 2012].

## 4 TITÂNIO

### 4.1 INTRODUÇÃO

As ligas de titânio foram originalmente desenvolvidas, principalmente na década de 50, para aplicações aeroespaciais devido à sua característica atrativa de apresentar uma alta razão resistência mecânica/massa específica. Devido à boa resistência à corrosão apresentada pelo titânio e suas ligas em ambientes de alta agressividade, principalmente os de natureza oxidante ou contendo cloretos, o campo de aplicações destas ligas foi ampliado para outras áreas, possibilitando que ocorressem progressos rápidos no emprego deste metal.

Desde 1946, quando Kroll desenvolveu um processo comercial de produção de titânio pela redução do  $TiCl_4$ , este metal tem sido muito pesquisado com o objetivo de desenvolvimento de novas ligas para aplicações em situações onde há a necessidade da combinação de uma alta razão entre resistência mecânica/massa específica e de boas propriedades de resistência à corrosão. Com o desenvolvimento do processo de produção houve uma redução no custo e um aumento na disponibilidade dessas ligas, o que possibilitou a utilização desses materiais como padrão de engenharia em muitas aplicações industriais [WILLIAMS 1990; ASM HANDBOOK 1992].

### 4.2 TITÂNIO E SEUS ÓXIDOS

Os óxidos de titânio mais comuns são:  $TiO$ ,  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$  e  $TiO_2$  [ASM HANDBOOK, 1992; GREENWOOD & EARNSTAN, 1984]. Dos três estados de oxidação conhecidos do titânio, +2, +3 e +4, o estado +4 ( $TiO_2$ ) é o mais comum e o mais estável sob várias condições, podendo ser formado anodicamente segundo a reação:



O íon titanoso,  $Ti^{3+}$ , é uma espécie que, em solução aquosa, é violeta e, apesar de estável em soluções aquosas, é um forte agente redutor. Reage rapidamente e quantitativamente com agentes oxidantes ( $Fe^{3+}$  ou  $MnO_2$ ) e com o

oxigênio do ar. O óxido  $Ti_2O_3$  pode ser preparado pela redução do  $TiO_2$  com hidrogênio em temperatura elevada, ou seja, da ordem de 1600 °C:



Este óxido é estável, básico e insolúvel em água. O mais conhecido dos compostos de titânio no estado de oxidação +4 é o  $TiO_2$ . Apesar do  $TiO_2$  ser insolúvel em água, dissolve-se levemente em bases fortes formando o íon titanato, cuja fórmula é, provavelmente,  $[TiO_2(OH)_2]^{-2}$ . Quando tratado com ácidos fortes, o  $TiO_2$  dissolve-se formando espécies como  $Ti(OH)_3^{+1}$  e  $Ti(OH)_2^{+2}$  [LEE 1980; COTTON & WILKINSON 1978]. Não são formados íons  $Ti^{4+}$  em solução porque a razão carga/raio é muito alta. Com isso, está claro que o  $TiO_2$  tem propriedades tanto ácidas como básicas e que o íon simples não existe em soluções aquosas. Embora os filmes de  $TiO_2$  formados naturalmente têm espessuras menores que 10nm e são invisíveis a olho nu, eles são quimicamente resistentes, sendo atacados por poucas substâncias, tais como NaOH, Ou,  $H_2SO_4$  e, principalmente, por HF [ASM HANDBOOK 1992]. Estes filmes de óxidos formados na superfície se constituem em barreiras altamente efetivas ao hidrogênio e são normalmente amorfos. Além disso, o óxido de titânio pode ser parcialmente reduzido com aplicação de potencial catódico [TORRESI *et al.*, 1987; TORRESI e DE PAULI, 1988; YAN *et al.*, 2006].

O crescimento de uma película de óxido sobre uma superfície metálica ocasiona o transporte de matéria e/ou de carga em três fases: metal, película de óxido e eletrólito, observando-se uma grande variedade de comportamentos cinéticos como consequência das propriedades características de cada fase.

O fenômeno da passivação em metais está atribuído a formação de um óxido de caráter protetor na superfície dos metais e ligas, os quais apresentam elevada resistência a corrosão, justificando-se a importância do estudo a respeito desse fenômeno [MARINO, 2001; METIKOS, 2003; OLIVEIRA, 2007; VIRTANEN, 2008]. E, ocorre devido à reação de oxidação de um metal resultando na formação de uma fina película de óxido, de caráter protetor, na superfície metálica. Esse fino filme passivo é um dos responsáveis pelo aumento da resistência à corrosão. Exemplos de metais que sofrem passivação são os metais do tipo válvula: Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, Al

e W, ou seja, formam uma camada de óxido espontânea e de difícil dissolução [MARINO, 1997].

Através do esquema da curva de densidade de corrente x potencial, apresentado na Figura 10, destacam-se as regiões A, B, C e D.

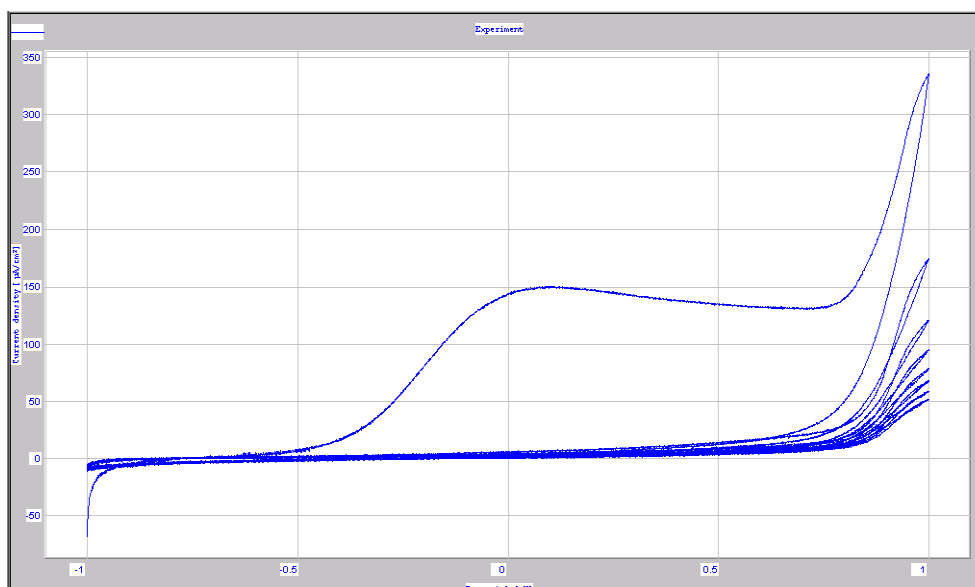


Figura 10 - Voltamograma do titânio em solução de NaOH 0,1 mol/L, des aerada; pH 13; Temperatura de 21°C; varredura de -1000 mV a 1000 mV, 20 mV/s; com 8 ciclos.

- A: Região ativa.
- B: Esta região indica a formação do óxido.
- C: Região passiva.
- D: Região transpassiva

Na Figura 10, a região A, compreende a região ativa do material, onde ocorre a dissolução do metal em função da elevação dos valores da corrente. A reação de oxidação (dissolução) do metal é representada conforme a equação:



Em e, à medida que se aplica potenciais com valores mais positivos, os valores da corrente se elevam até o ponto identificado pelo pico B, este pico indica o valor máximo de corrente necessária para o surgimento da região de passivação. O

valor desta corrente denomina-se corrente crítica ( $i_c$ ), e ocorre em potencial ( $E_c$ ), também denominado crítico, indicando a região de transição da região ativa para a região passiva. A partir do pico B observa-se a diminuição do valor da corrente, mesmo com o aumento do potencial. Isso ocorre em função da presença de um filme de característica protetora na superfície dos metais que impede a condução de corrente pelo filme, fornecendo dados quanto à estabilidade do mesmo em relação à resistência ao processo corrosivo. A região passiva (C) mantém valores de corrente muito baixos independentes do potencial aplicado. A região transpassiva (D), ocorre com o aumento do valor da corrente, além da região de passividade do metal. A região transpassiva indica o retorno do metal à região ativa, indicando a ocorrência de dissolução do filme formado. O aumento dos valores da corrente é dependente do potencial aplicado e promoverá a formação de oxigênio, devido à oxidação da água (BOCKRIS, 1972), segundo a equação a seguir:



Como pode ser visto na figura 10, durante a primeira varredura no sentido anódico, houve formação de um pico de oxidação e, em seguida, um patamar. Já durante a varredura no sentido catódico do mesmo ciclo não existe nenhum pico catódico, indicando que não há reação de redução. Além disso, nos próximos ciclos não se forma nenhum pico nas regiões mencionadas. Isto pode levar às seguintes conclusões: durante primeiro ciclo foi formado um filme de óxido passivo (ausência de picos nos ciclos posteriores); este filme é de difícil redução (ausência de pico catódico; formação do patamar no primeiro ciclo e ausência do mesmo nos ciclos posteriores); o filme de óxido formado obedece à teoria de crescimento de óxidos a alto campo.

Também, nos potenciais superiores a 800 mV, observa-se um abrupto aumento de densidade de corrente. Isto pode estar relacionado à dissolução do filme de óxido (transpassivação). Segundo a informação descrita na literatura [SCHUTZ, R.W. e THOMAS D.E., 1998], na solução de NaOH acontece desestabilização do filme de  $\text{TiO}_2$ , confirmando esta hipótese. Tendo em vista que a dissolução é relacionada com a exposição do metal ao meio eletrolítico, como consequência disto, esta superfície deve ser novamente recoberta com filme de óxido no próximo ciclo. Porém, como já foi citado acima, o pico de oxidação é observado somente no

primeiro ciclo de varredura. Isto pode ser um indicativo de que o processo de dissolução do filme de óxido de titânio não ocorre nas condições experimentais.

A formação destes óxidos via eletroquímica (crescem irreversivelmente e apresentam uma estequiometria fixa), obedece a lei de crescimento de acordo com o modelo de Alto Campo (ou à campo constante), sugerindo um campo elétrico a ordem de  $10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ , [MARINO 1997]. Segundo o modelo de Alto Campo o campo elétrico no interior do filme permanece constante, e a espessura do filme de óxido aumenta em função do potencial aplicado, assim para cada incremento de potencial, haverá um acréscimo proporcional de espessura, onde esta se manterá constante e independente do tempo de polarização anódica [MARINO 1997], este fato ocorre para que o campo seja mantido constante, obedecendo-se a relação:

$$j = A. \exp (\beta. \varepsilon) \quad \text{Equação 10}$$

Onde,

$j$  : densidade de corrente do óxido do metal

$\varepsilon$  : campo elétrico ( $10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ )

$A$  e  $\beta$  : parâmetros dependentes da temperatura característicos do óxido

Esta variação na espessura relacionada ao potencial, também foi comprovada utilizando a seguinte relação:

$$L_f = \frac{Q_f M}{zArF\rho} \quad \text{Equação 11}$$

Onde,

$L_f$  é a espessura da camada de óxido

$Q_f$  é a carga envolvida no processo de crescimento de cada filme

$M$  é a massa molar do  $\text{TiO}_2$

$z$  é o numero de elétrons envolvidos na reação eletroquímica sendo igual a 4 (eq. 11)

$r$  é o fator de rugosidade (assumido igual a 1,5)

$\rho$  é a densidade do  $\text{TiO}_2$  (assumido igual a  $4,26 \text{ g cm}^{-3}$ ) [MARINO 2001] .

### 4.3 DIAGRAMA DE FASES DE POURBAIX PARA O TITÂNIO

A estabilidade termodinâmica das várias fases, como metais, íons metálicos e óxidos, pode ser ilustrada como função do potencial de eletrodo e do pH do eletrólito, em um diagrama que é chamado de diagrama de Pourbaix [VALENTE 2011]. Estes diagramas podem ser usados para prever as tendências do processo de corrosão, região de imunidade, dissolução ativa e passivação de um metal num dado pH e potencial, mas cabe lembrar que estes diagramas são termodinâmicos e portanto, não fornecem nenhuma informação sobre as velocidades das reações, ou seja, não há parâmetros cinéticos. Nos diagramas, as linhas tracejadas (a) e (b) delimitam o domínio de estabilidade da água, enquanto que as linhas cheias, o domínio de estabilidade dos compostos indicados [PORTERO et al. 2011].

Nos diagramas de potencial em função do pH para os sistemas Ti/H<sub>2</sub>O (Figura 11), construídos por Pourbaix, é possível se conhecer as condições de equilíbrio das principais espécies envolvidas [POURBAIX 1974].

A região de imunidade corresponde à região de estabilidade do Ti, conforme mostrado na Figura 11. A região de passividade corresponde à região de estabilidade dos óxidos TiO, TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>3</sub>, principalmente. Em soluções com pHs ácidos, entre 0 e 5, o processo de corrosão é bastante acentuado para potenciais menores que -1,8 V. Em potenciais fortemente catódicos, pode ocorrer a formação de hidretos de titânio. É possível observar também que, em presença de água, o óxido mais provável de ocorrer é o TiO<sub>2</sub>. A estabilidade do TiO<sub>2</sub>, por toda escala de pH, é indicada num largo intervalo de potenciais, desde altamente oxidantes até potenciais medianamente redutores. A ruptura do filme de TiO<sub>2</sub> e a resultante corrosão do Ti pode ocorrer sob condições ácidas redutoras. Com isso, as condições para realização dos procedimentos experimentais deste trabalho estarão fixadas em pH 13, o que garante a formação predominante do TiO<sub>2</sub>.

A faixa de estabilidade do TiO e Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> situa-se fora da faixa de estabilidade da água. Portanto, haverá tendência ao desprendimento de hidrogênio com consequente oxidação do Ti a TiO<sub>2</sub> e Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tendo em vista que o titânio pertence ao grupo IVB da tabela periódica, na interação dele com hidrogênio forma-se hidreto de titânio [COTTERILL 1961]. Isto acontece quando a concentração de hidrogênio na matriz metálica atinge níveis superiores aos valores de solubilidade crítica. A solubilidade crítica de hidrogênio no

titânio alfa na temperatura de ambiente é de 20-100  $\mu\text{g/g}$ , no beta titânio é maior do que 9000  $\mu\text{g/g}$  [YAN *et al.*, 2006]. O valor da solubilidade crítica aumenta com a temperatura [ASM HANDBOOK 2003]. A estrutura cristalina do hidreto de titânio pode ser vista na Figura 11.

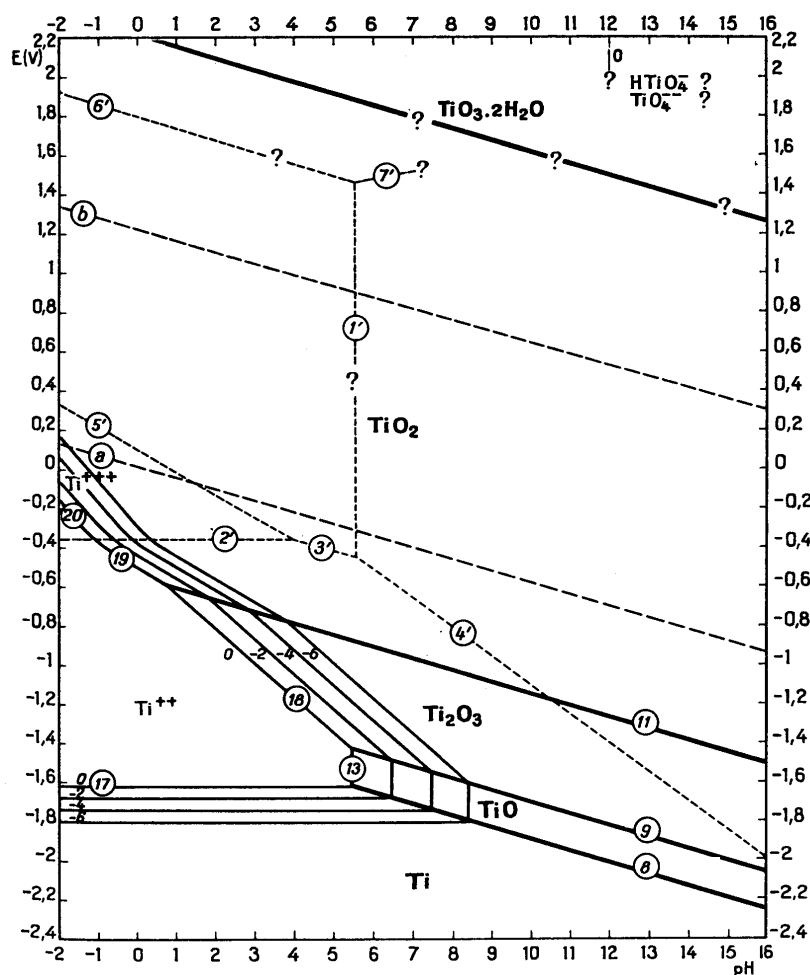


Figura 11 - Diagrama de Pourbaix para o Ti em meio aquoso: representação dos potenciais de equilíbrio (E/V) em relação ao pH [POURBAIX 1974]

O titânio pode sofrer fragilização por hidrogênio. Para que isto aconteça devem ser obedecidas três seguintes condições: o hidrogênio atômico deve ser gerado na superfície do metal; a temperatura do titânio deve ser superior a 80°C para que a difusão do hidrogênio seja significativa; o pH do eletrólito deve ser menor do que 3 ou maior do que 12. A fragilização do titânio não acontece se uma destas condições for evitada [ASM HANDBOOK 1992].



Sendo assim, a escolha do metal para medição de fluxo de hidrogênio foi o Titânio, que apresenta formação de óxido estável que se forma ao ar, com difícil redução e relativamente alto nível de permeabilidade de hidrogênio. Estas características são favoráveis para esta aplicação.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

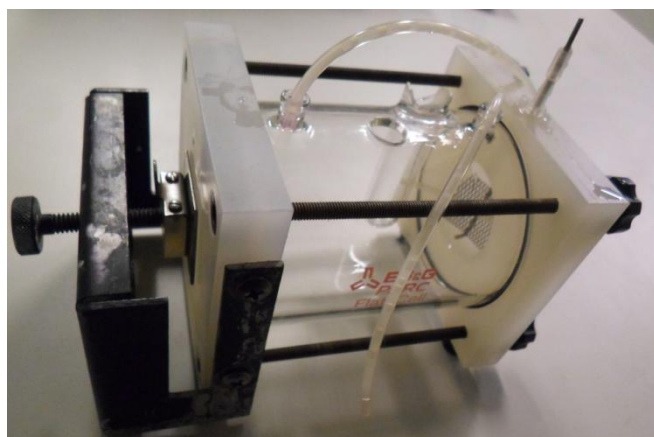
### 5.1 MATERIAIS UTILIZADOS

#### 5.1.1 A célula eletroquímica e seus eletrodos

Os ensaios foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica plana marca EG&G Parc Flat Cell, de corpo de vidro com capacidade de aproximadamente 300 ml de solução. Nesta célula há um compartimento específico para o eletrodo de referência (ER) e outro orifício para o borbulhador de gás nitrogênio. Em uma das extremidades é fixado o eletrodo de trabalho (ET) com diâmetro útil de 1 cm. Na extremidade oposta, há um eletrodo de platina na forma de rede que exerce a função do eletrodo auxiliar (EA) (figura 12 (a)).

Na figura 13 (b) observa-se o eletrodo de platina que está acoplado a uma extremidade da célula eletroquímica. E na figura 12 (c), na extremidade oposta onde é acoplado o eletrodo de trabalho.

O eletrodo de referencia utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS),  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl}_{\text{sat}}$  construído no próprio laboratório de pesquisa, figura 13. Constitui-se de um tubo de vidro com 5mm de diâmetro interno, onde em uma extremidade era colocado mercúrio em contato com um fio de platina já soldado no vidro; sobre o mercúrio era colocada uma pasta de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , preenchendo-se a extremidade do tubo com papel de filtro enrolado. A conexão externa foi feita soldando-se um fio de cobre ao fio de platina, pela outra extremidade do tubo. Este foi finalmente encaixado com uma junta esmerilhada 14/20 em outro tubo com uma das extremidades acabada por uma placa de vidro porosa, o qual continha a solução de KCl saturado. (Figura 13)



(a)



Figura 12 - Célula eletroquímica utilizada para realização dos experimentos. (a) Fotografia com visão geral da célula, (b) eletrodo de platina acoplado à uma extremidade da célula e (c) eletrodo de trabalho acoplado à outra extremidade da célula.

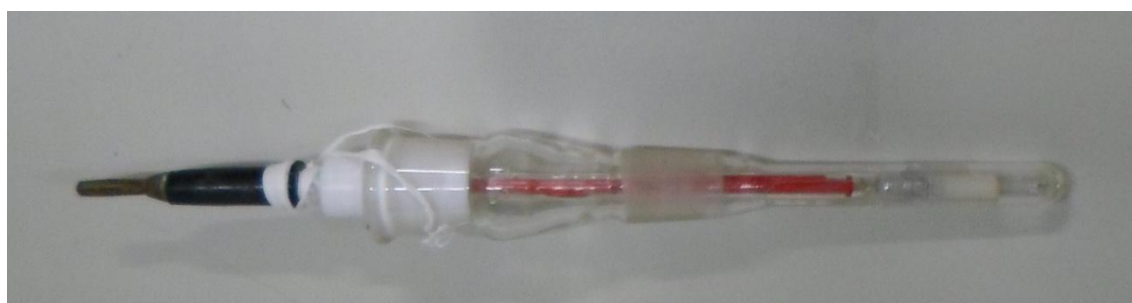


Figura 13 - Fotografia do eletrodo de referência.

Os eletrodos de trabalho utilizados foram produzidos a partir de uma chapa de titânio comercialmente puro (grau 2) com a espessura de 1 mm. Os eletrodos foram cortados de tamanhos 15 mm × 15mm. Antes de todos os testes a superfície do eletrodo de trabalho, a ser exposta à solução, foi lixada manualmente com a lixa d'água da marca 3M fabricada com mineral óxido de alumínio (211Q). Foram utilizadas lixas ANSI 320 e ANSI 400, e para acabamento final utilizou-se ANSI 600 e ANSI1200. Depois de lixamento os eletrodos foram rapidamente lavados com jato de água destilada e secados com papel-filtro (figura 14).A fim de obter diferentes resultados com referência a camada de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) crescida sobre a superfície do metal dividimos os eletrodos de trabalho em quatro condições diferentes:

- 1º. **TISC** - Eletrodo de Titânio sem crescimento potenciodinâmico de  $\text{TiO}_2$  - Neste caso após o lixamento, o eletrodo já foi submetido a primeira medida de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e em seguida foram feitos os carregamentos de hidrogênio. O crescimento do óxido sobre a superfície do metal foi ao natural.
- 2º. **TiCP03** – Eletrodo de Titânio crescimento potenciodinâmico de  $\text{TiO}_2$  em NaOH 0,1 mol/L – Este eletrodo foi submetido a um crescimento potenciodinâmico do óxido de Titânio através da realização de uma voltametria de varredura linear com potencial variando de -0,75V a 0,3V a fim de se definir a espessura da camada de óxido sobre a superfície do metal. Após a realização deste procedimento foi feita a primeira medida de OCP e os carregamentos de hidrogênio.
- 3º. **TiCP06** – Eletrodo de Titânio com crescimento potenciodinâmico de  $\text{TiO}_2$  – Este eletrodo também foi submetido a um crescimento potenciodinâmico do óxido de Titânio através da realização de uma voltametria de varredura linear com potencial variando de -0,75V a 0,6V a fim de se definir a espessura da camada de óxido sobre a superfície do metal. Após a realização deste procedimento foi feita a primeira medida de OCP e os carregamentos de hidrogênio.

4º. **TiCP15** – Eletrodo de Titânio com crescimento potenciodinâmico de  $\text{TiO}_2$  – Este eletrodo também foi submetido a um crescimento potenciodinâmico do óxido de Titânio através da realização de uma voltametria de varredura linear com potencial variando de  $-0,75\text{V}$  a  $1,5\text{V}$  a fim de se definir a espessura da camada de óxido sobre a superfície do metal. Após a realização deste procedimento foi feita a primeira medida de OCP e os carregamentos de hidrogênio.



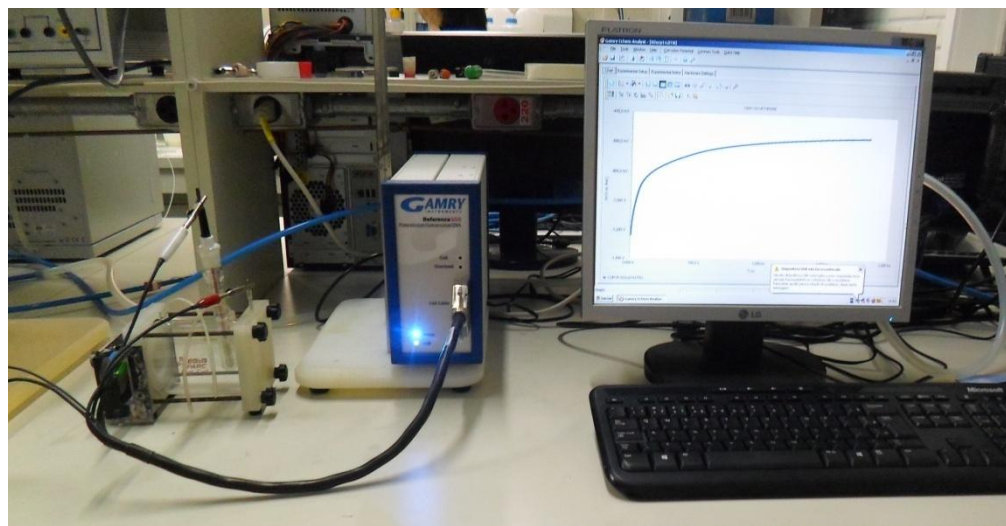
Figura 14: Eletrodos de Trabalho

#### 5.1.2 Eletrólito utilizado

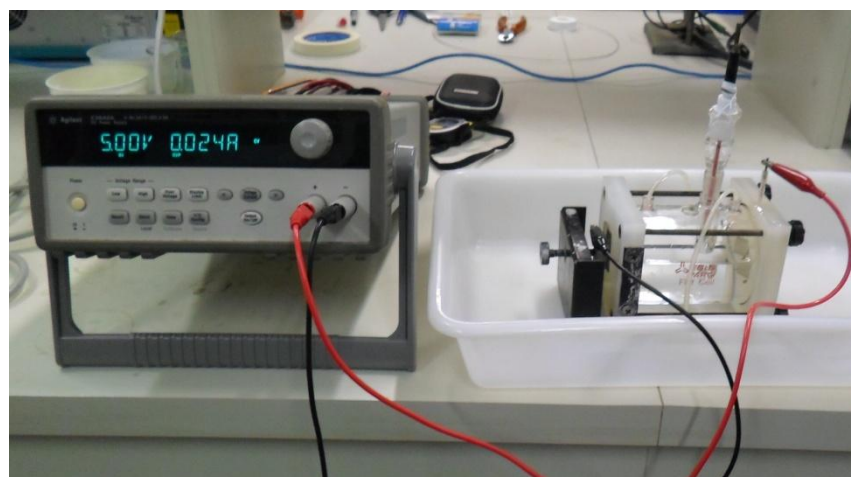
Durante os ensaios para o estudo do processo de permeação de hidrogênio, a solução utilizada foi  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol/L}$ , sendo mantida em uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , com um  $\text{pH}$  em torno de 13. O volume de solução utilizado em casa experimento foi de  $250 \text{ ml}$ . Cabe ressaltar que estas condições já foram otimizadas com pesquisas realizadas em nosso grupo de pesquisa [SILVA 2007].

#### 5.1.3 Equipamentos

As medidas eletroquímicas de potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando um *GAMRY Instruments (Potenciostat/Galvanostat/ZRA)* acoplado com um microcomputador para a aquisição dos dados como visto na figura 15 (a). Já os carregamentos de hidrogênio foram realizados com o auxílio de uma fonte apresentada na figura 15 (b).



(a)



(b)

Figura 15 - Fotografia do sistema onde a célula eletroquímica está ligada ao GAMRY para medidas de OCP (a). Fotografia do sistema onde a célula eletroquímica está ligada à fonte para os carregamentos de hidrogênio.

## 5.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

### 5.2.1 Voltametria Linear

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas de corrente-potencial. Estes perfis são obtidos durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de, pelo menos, dois eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho e o outro um eletrodo de referência [ALEIXO 2003]. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-

o a uma velocidade constante em função do tempo. A aplicação deste potencial no sistema de trabalho gera uma perturbação no sistema. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma. Dentre suas principais aplicações estão à obtenção de informações sobre mecanismos de reações eletroquímicas, tais como a reversibilidade de processos redox e dados semiquantitativos de parâmetros cinéticos e transporte de massa [ASM METALS HANDBOOK V. 10].

Esta técnica é caracterizada pela variação de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, tendo como resposta a corrente que flui do eletrodo de trabalho para o contra eletrodo. Dependendo das informações requeridas pode-se realizar um ou mais ciclos de varredura.

Neste trabalho foi utilizada a voltametria linear nos testes preliminares para observar a faixa de densidade de corrente e de potencial em que ocorria geração de hidrogênio e ainda para se observar a ocorrência de formação dos óxidos sobre a superfície do metal. Para caracterização dos diferentes eletrodos foram utilizadas três condições diferentes:

- a) TiCP03 – Voltametria de varredura linear com Potencial inicial em - 0,75V e Potencial Final 0,3 V com velocidade de varredura de 20 mV/s.
- b) TiCP06 – Voltametria de varredura linear com Potencial inicial em - 0,75V e Potencial Final 0,6 V com velocidade de varredura de 20 mV/s.
- c) TiCP15 – Voltametria de varredura linear com Potencial inicial em - 0,75V e Potencial Final 1,5 V com velocidade de varredura de 20 mV/s.

### 5.2.2 Cronopotenciometria

A técnica eletroquímica chamada de cronopotenciometria consiste na aplicação de uma corrente controlada entre o eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar por um determinado tempo, onde como resposta, obtém-se a variação do potencial (vs. ER) com o tempo. Nesta pesquisa foi utilizada a técnica de cronopotenciometria, conforme mostra a figura 16.

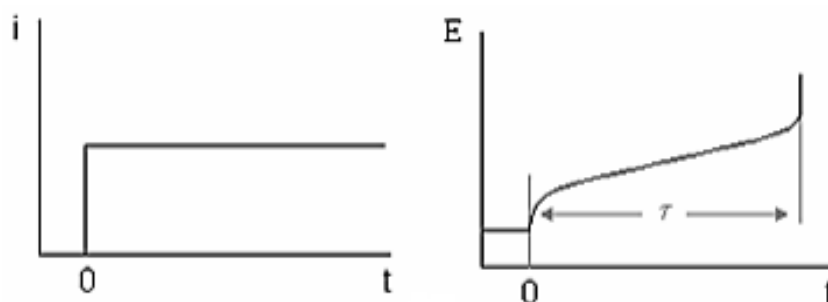


Figura 16 - Técnica de Controle de Corrente [BARD 1980].

Para este trabalho, a técnica de cronopotenciometria foi utilizada com diferentes densidades de correntes catódicas e em diferentes tempos de duração para verificar a geração de hidrogênio. As densidades de corrente utilizadas foram de 40, 30, 20 e 10 mA/cm<sup>2</sup> em tempos de carregamento de hidrogênio de 10, 20 e 30 minutos para as condições de densidades de corrente.

### 5.2.3 Potencial de Circuito Aberto

Potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial de eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados. Este método se caracteriza pelo monitoramento do potencial em relação ao tempo, até que uma variação nos perfis de potencial em relação ao tempo seja observada. Por meio deste processo espontâneo podem-se conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para a sua estabilização [MARINO 2001].

A utilização da técnica em circuito aberto teve como objetivo principal a verificação do tempo de estabilização do eletrodo em um experimento inicial. Após o carregamento catódico na superfície do eletrodo utilizando uma densidade de corrente negativa, a técnica foi novamente utilizada, com o objetivo de verificar possíveis alterações na superfície no eletrodo.

Nos experimentos iniciais, quando se teve o objetivo de verificar a influencia do tempo de carregamento de hidrogênio sobre a superfície do metal, as medidas de OCP se deram em seis ciclos variando do ciclo 0 até o ciclo 5. O ciclo 0 consiste na medida inicial com duração de 60 minutos antes do primeiro carregamento, o ciclo 1 também realizado durante 60 minutos imediatamente após o primeiro ciclo de carregamento e assim sucessivamente para os demais ciclos até que no ciclo 5 se encerra o experimento com uma medida final de 60 minutos de OCP. Para os



demais experimentos as medidas de OCP passaram a ter duração de 30 minutos, uma vez que, com os experimentos iniciais foi possível observar uma estabilidade após os 30 minutos iniciais proporcionando um menor tempo experimental.

### 5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL

#### 5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite o estudo da morfologia e topografia de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de fácil interpretação. O MEV consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que proporciona uma imagem ampliada de 10 a 200.000 vezes, permitindo a observação de superfícies irregulares. No MEV, um feixe de elétrons com energia entre 5 e 40 keV incide sobre a superfície, dissipando energia através de colisões inelásticas com os átomos do alvo. O microscópio eletrônico de varredura permite a análise por EDS (Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) dos átomos que se encontram na superfície da amostra, caracterizando os diferentes elementos que podem ser encontrados na amostra [FILHO 1989].

#### 5.3.2 Análise de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica utilizada para estudar e medir a composição e a estrutura das camadas superficiais da amostra analisada. Ela é muito utilizada nos campos da corrosão, catalise, materiais semicondutores e polímeros como uma forma de investigação.

A técnica consiste na irradiação da amostra com raios X monoenergéticos e posterior análise da energia dos elétrons detectados. Raios X  $Mg K\alpha$  (1253,6 eV) ou  $Al K\alpha$  (1486,6 eV) são os mais utilizados. Estes fótons têm uma força de penetração no sólido limitada na ordem de 1 a 10 nm. Eles interagem com os átomos na região da superfície, pelo efeito fotoelétrico, causando a emissão de elétrons.

Esta emissão de elétrons tem a energia cinética dada pela fórmula:

$$KE = h\nu - BE - \phi_{sp} \quad \text{Equação 12}$$

Onde,

$h\nu$  é a energia do fóton

$BE$  é a energia de ligação

$\phi_{sp}$  é função de trabalho do espectrômetro [HANDBOOK OF XPS, 1992].

A identificação dos elementos presentes é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons. A intensidade dá informação sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata indica o estado químico do átomo emissor [NASCENTE, 1991].

Por essa análise é possível obter informações de níveis mais internos, como por exemplo, a energia que liga os elétrons internos, os níveis de energia para os elétrons de valência, identificação de características estruturais, etc. e ainda realizar uma análise de superfície obtendo o comportamento de toda a superfície, perfilar com respeito a profundidade as camadas da superfície, entre outros.

No presente trabalho, a análise de XPS tem o objetivo de observar as características da superfície do titânio sob os carregamentos de hidrogênio e o estado de oxidação do metal. As análises foram feitas sob ultra-alto vácuo ( $7 \times 10^{-10}$  Pa) empregando-se o espectromicroscópio de superfícies da VG Microtect, modelo ESCA 3000. Como fonte excitadora foi usada a radiação  $K\alpha$  do magnésio, com energia  $h\nu = 1253,6$  eV e potência de 225W (emissão de 20mA e voltagem de 13kV).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 APRESENTAÇÃO

Para melhor análise dos resultados obtidos, antes de aplicar as técnicas eletroquímicas e as técnicas de caracterização dos materiais, cada eletrodo teve seu nome devidamente abreviado, como: Eletrodo de Titânio sem crescimento potencioestático de óxido (TiSC); Eletrodo de Titânio com crescimento potencioestático de óxido de Titânio, variando de -0,75V à +0,3V (TiCP03); Eletrodo de Titânio com crescimento potencioestático de óxido de Titânio, variando de -0,75V à +0,6V (TiCP06); Eletrodo de Titânio com crescimento potencioestático de óxido de Titânio, variando de -0,75V à +1,5V (TiCP15). Estes eletrodos foram usados conforme a necessidade de analisar a influencia da variável em questão, sendo estas:

- **Crescimento do óxido:** Inicialmente analisou-se o crescimento potenciodinâmico do  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície do metal, a fim de definir a influência da espessura desta camada de óxido para os eletrodos TiCP03, TiCP06 e TiCP15 nos processos de carregamento com  $\text{H}_2$ .

- **Tempo de carregamento:** O eletrodo TiSC foi submetido a sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio em tempos de 10, 20 e 30 minutos utilizando densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$  onde foi possível analisar a influência do tempo de carregamento sobre um mesmo eletrodo.

- **Espessura da camada de  $\text{TiO}_2$ :** Para os eletrodos de TiCP03, TiCP06 e TiCP15 foram realizados cinco ciclos de carregamentos de hidrogênio com tempo fixo em 10 minutos e densidade de corrente de  $40 \text{ mA/cm}^2$  a fim de analisar as diferentes espessuras reagindo ao mesmo tempo de carregamento.

- **Densidade de corrente:** E por fim está descrita a análise para os eletrodos TiSC, TiCP03, TiCP06 e TiCP15 da variação da densidade de corrente, para isso foram realizados ciclos de carregamento de hidrogênio com tempo fixos em 10 minutos e densidades de correntes de  $10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $30 \text{ mA/cm}^2$  e  $40 \text{ mA/cm}^2$ .

Ao final, foram realizados testes de reversibilidade para os carregamentos de hidrogênio com duração de 10 minutos para todos os eletrodos (TiSC, TiCP03,

TiCP06 e TiCP15), estes testes permitiram analisar a regressão do potencial final ao inicial dos materiais.

## 6.2 CURVAS DE CRESCIMENTO

Os metais válvula de elementos de transição, como por exemplo, Titânio, Zircônio e Nióbio estão sempre recobertos por uma película de óxido, onde potencial de equilíbrio de formação do filme é muito negativo, dando espaço à reação espontânea de formação da camada de óxido. Estes metais válvula se caracterizam por formar filmes de estequiometria fixa e crescem irreversivelmente quando o eletrodo é polarizado anodicamente, seguindo o modelo de Alto Campo [MARINO 1997]. Com isso o filme de óxido de titânio obedece a lei cinética de alto campo, que mostra que o campo elétrico no interior do filme é constante, a espessura da película possui uma relação linear de crescimento com o aumento do potencial aplicado.

Sabe - se que à temperatura ambiente e ao ar a espessura do filme de  $\text{TiO}_2$  pode variar de 2 a 5 nm [MARINO 2000], porém se aplicarmos diferentes potenciais pode-se obter diferentes espessuras da camada de óxido formada sobre a superfície do metal. Com isso, a fim de analisar a influência dessa espessura do óxido formado sobre a superfície do metal, realizou-se a preparação de três eletrodos com crescimentos potencioestáticos diferentes.

O primeiro eletrodo (TiCP03) consiste de um eletrodo de Titânio com crescimento potencioestático do  $\text{TiO}_2$  de -0,75V até 0,3V, o segundo eletrodo (TiCP06) consiste de um eletrodo de Titânio com crescimento potencioestático do  $\text{TiO}_2$  de -0,75V até 0,6 V e terceiro eletrodo (TiCP15) consiste de um eletrodo de Titânio com crescimento potencioestático do  $\text{TiO}_2$  de -0,75V até 1,5V. As voltametrias Lineares obtidas a partir da preparação destes eletrodos estão presentes na figura 17.

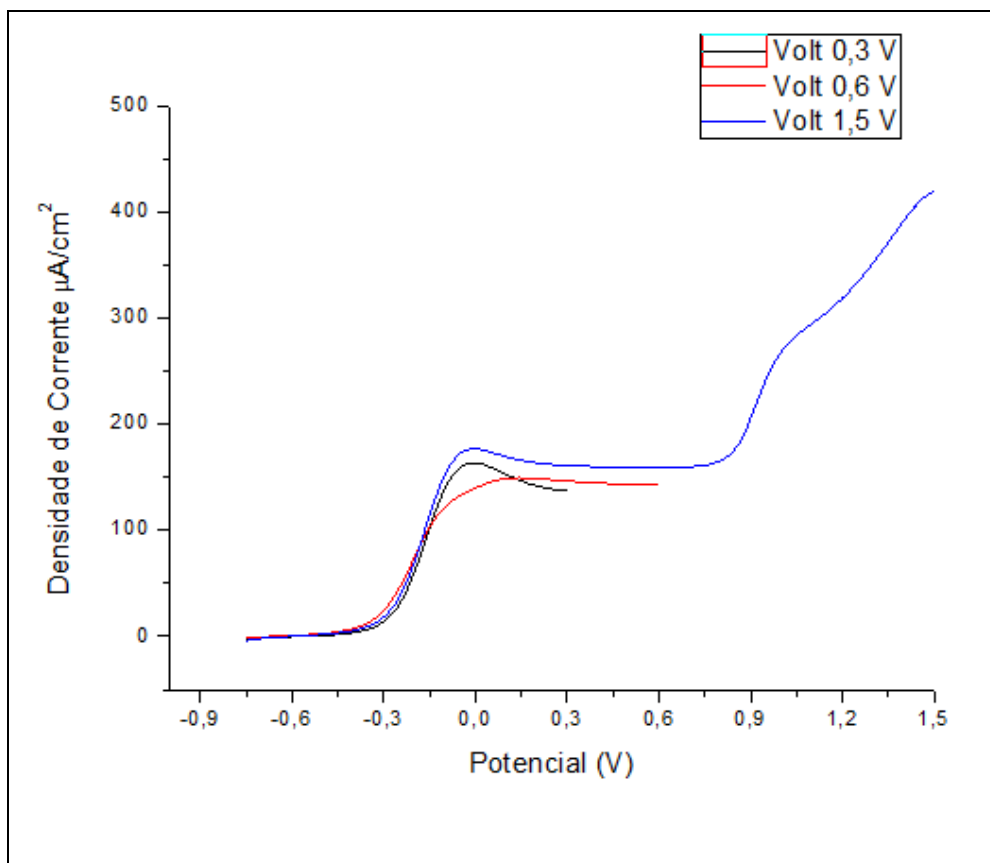


Figura 17 - Voltametrias de varredura linear para eletrodo de Titânio em solução de NaOH 0,1 mol/L, desaerada com pH 13 e 25°C de temperatura; varredura de: (--) -0,75V a 0,3V; (--) -0,75 a 0,6V e (--) -0,75 a 1,5 V todas com velocidade de 20mV/s

Como já foi mencionado anteriormente na seção 4.2, onde está descrito como se dá a formação desta camada do óxido de titânio, na figura 17 é possível observar o comportamento típico do titânio nos diferentes voltamogramas. Para melhor entendimento de como ocorre a formação da camada de óxido sobre a superfície do metal dividimos a figura 17 em três regiões como visto na figura 18. A região **A** indica a região onde a corrente apresenta valores catódicos. A região **B** indica o início da região ativa da liga metálica caracterizada por um pico de crescimento brusco de corrente. Nesta região ocorre a dissolução do metal e a formação do óxido de titânio, devido a migração de íons, segundo a reação de oxidação do titânio (PAN,1996).



Equação 13

Após a formação do óxido caracterizado pelo aumento da corrente, esta decai (**C**), o que confirma a formação do óxido de titânio, indicando a presença de uma fina camada de caráter protetor, responsável pela boa resistência a corrosão na superfície do metal. Nessa região o metal encontra-se no estado passivo, onde há o aumento da espessura do filme com o aumento do potencial, segundo modelo de alto campo [KELLY 1982]. Conseqüentemente, a mudança na espessura do óxido com o potencial de crescimento pode alterar a resistência a corrosão destes filmes protetores [YEROKLIN, et al., 2000].

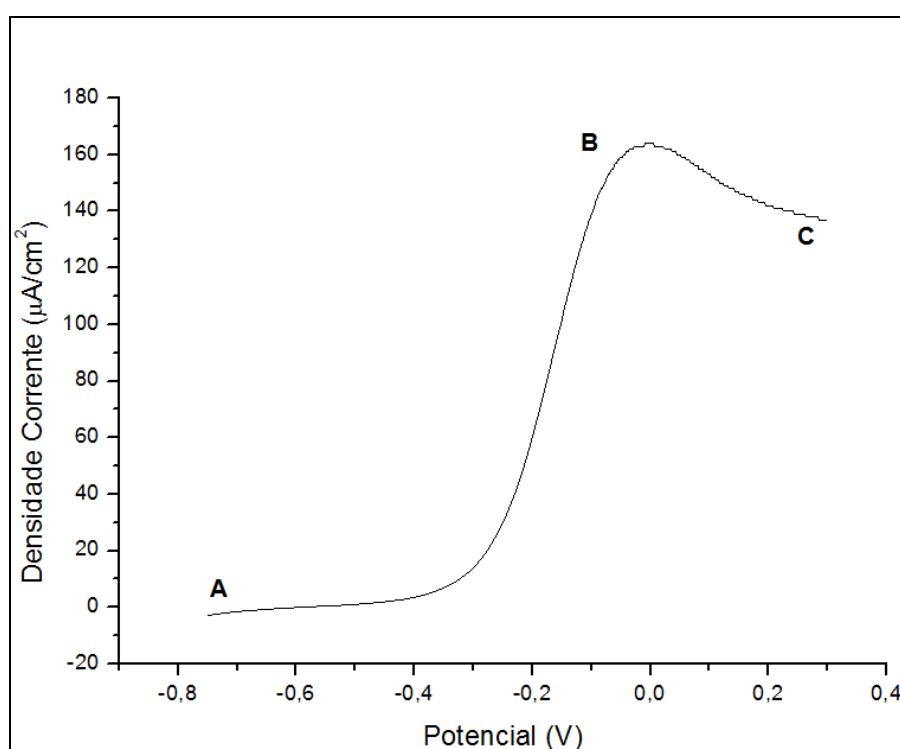


Figura 18 - Definição das regiões de crescimento do óxido sobre o metal.

Após a realização das voltametrias realizou-se o cálculo da espessura da camada de  $\text{TiO}_2$  formado sobre o metal em cada um dos três eletrodos, conforme tabela 1. O cálculo da espessura do filme de óxido de titânio foi realizado segundo o estudo de MARINO e colaboradores [2001], utilizando a equação 14 que se baseia na carga envolvida no processo de crescimento. Esta carga é obtida através do cálculo da área apresentada no voltamograma, a qual varia de acordo com o potencial aplicado, com isso a espessura final do filme na

superfície da amostra será diretamente proporcional ao potencial final aplicado na varredura linear de potenciais.

$$L_f = \frac{Q_f M}{zArF\rho}$$

Equação 14

Onde,

$L_f$  é a espessura da camada de óxido

$Q_f$  é a carga envolvida no processo de crescimento de cada filme

$M$  é a massa molar do  $TiO_2$

$z$  é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica sendo igual a 4 (eq. 11)

$r$  é o fator de rugosidade (assumido igual a 1,5)

$\rho$  a densidade do  $TiO_2$  (assumido igual a  $4,26 \text{ g cm}^{-3}$ ) [MARINO, 2001] .

Tabela 1: Valores da espessura do filme de óxido para cada eletrodo.

TiCP03	TiCP06	TiCP15
$L_f = 1,19 \text{ nm}$	$L_f = 4,68 \text{ nm}$	$L_f = 5,7 \text{ nm}$

Como foi possível observar na tabela 1, os valores de espessura dos óxidos crescidos potenciostaticamente, variam dentro das condições já esperadas de espessuras de  $TiO_2$ , que podem ser encontradas até mesmo formadas ao ar espontaneamente. No entanto para os filmes crescidos ao ar, TiSC, não foi possível calcular a espessura, para os outros filmes as condições iniciais de carregamento foi sempre a mesma.

### 6.3 PERFIL DE CURVAS DE CARREGAMENTO

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) antes e após os carregamentos. 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.

#### 6.3.1 Influência do tempo de carregamento em materiais sem crescimento Potenciodinâmico do óxido (TiO<sub>2</sub>)

Pelas ilustrações da Figura 19, Figura 20 e Figura 21 podem-se observar as curvas de potenciais de circuito aberto para três condições experimentais.

Na Figura 19 foi possível observar as seis curvas de variação do potencial de circuito aberto, sendo que o ciclo 0 corresponde as condições antes dos carregamentos de hidrogênio, ciclo 1 após um carregamento, o ciclo 2 após dois carregamentos e assim sucessivamente, carregamentos com duração de 10 minutos cada com densidade de corrente de 40 mA/cm<sup>2</sup>. Este sistema apresentou uma variação de  $\Delta E = 0,069V$  entre o primeiro e o quinto ciclo de carregamento. O cálculo de  $\Delta E$  foi feito a partir do último ponto de medida de OCP do primeiro ciclo de carregamento (ciclo 1) e do último ponto de medida de OCP do quinto ciclo de carregamento (ciclo 5). Este valor nos permite comparar a variação de potencial do sistema devido à interação de hidrogênio.



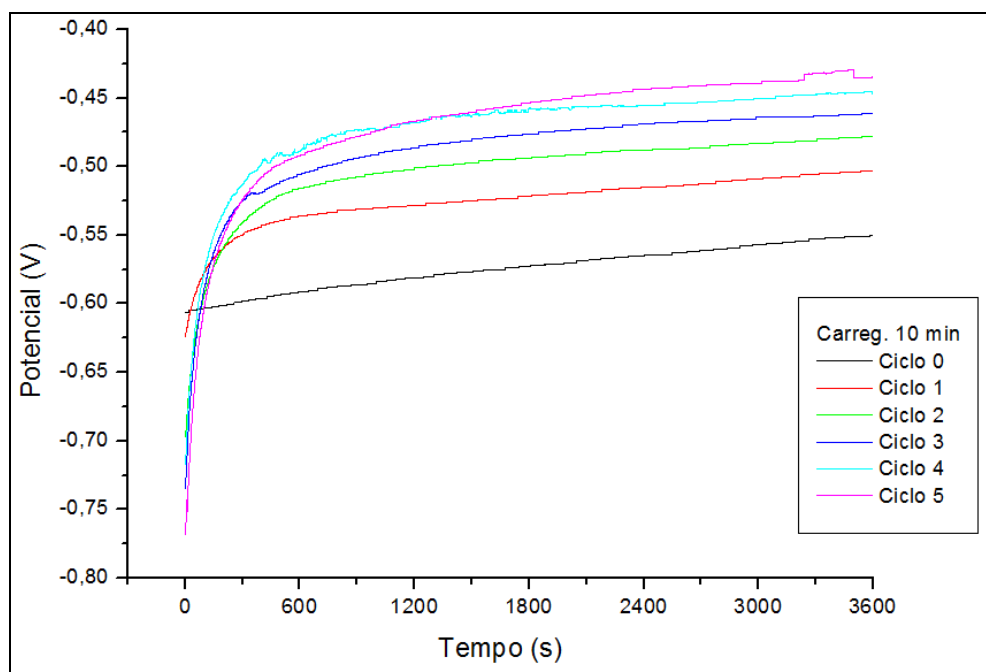


Figura 19 - Medida de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiSC em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 10 minutos e densidade de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup>

Na Figura 20 estão presentes as seis curvas de variação de potencial de circuito aberto, com o ciclo 0 correspondente a medida inicial sem carregamentos de hidrogênio, e os demais ciclos após cada carregamento, sendo estes carregamentos com duração de 20 minutos e densidade de corrente de 40 mA/cm<sup>2</sup>. Este sistema apresentou uma variação de  $\Delta E = 0,074V$  entre o primeiro e o quinto ciclo de carregamento.

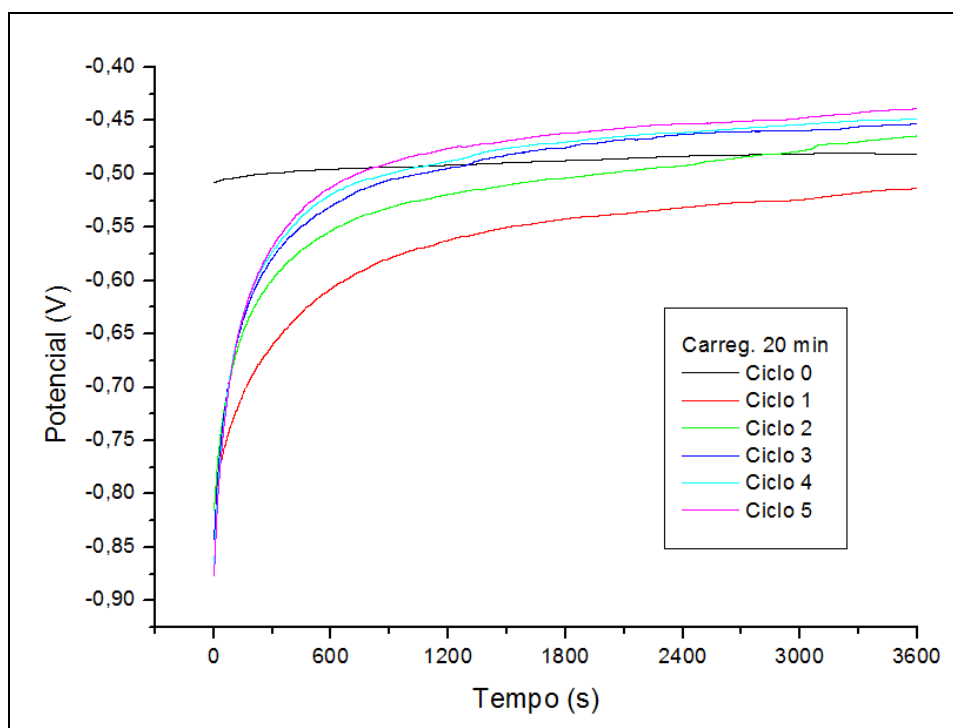


Figura 20 - Medida de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiSC em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 20 minutos e densidade de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup>.

Na Figura 21 estão presentes as seis curvas de variação de potencial de circuito aberto, com o ciclo 0 correspondente a medida inicial sem carregamentos de hidrogênio, e os demais ciclos após cada carregamento, sendo estes carregamentos com duração de 30 minutos e densidade de corrente de 40 mA/cm<sup>2</sup>. Este sistema apresentou uma variação de  $\Delta E = 0,034V$  entre o primeiro e o quinto ciclo de carregamento.

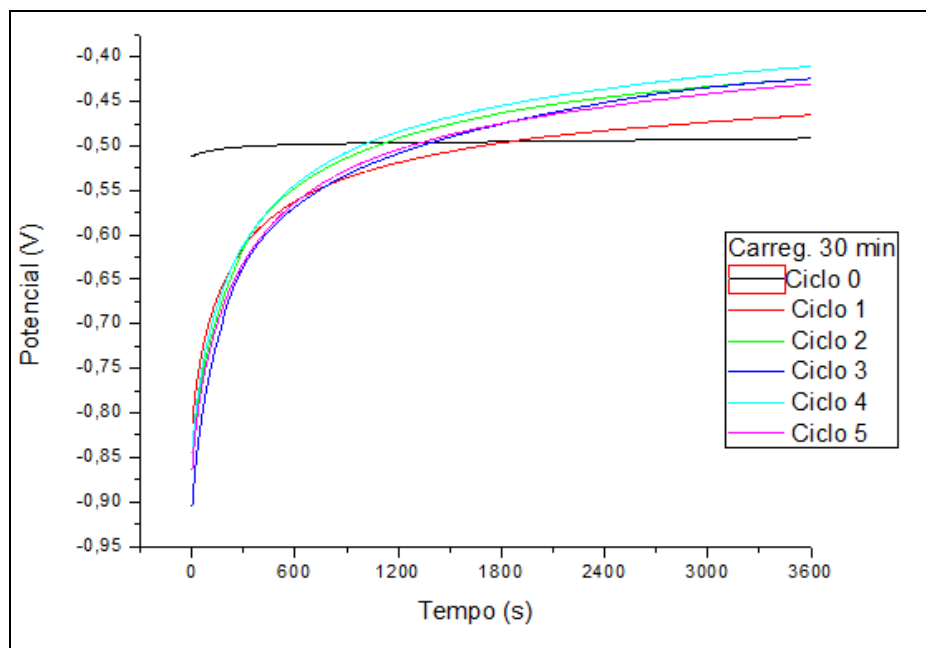


Figura 21 - Medida de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiSC em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 30 minutos e densidade de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup>

Foi possível observar que independente do tempo de carregamento, todas as curvas de potencial apresentam o mesmo perfil, em que o potencial aumenta com o passar do tempo em direção a valores mais positivos, tendendo a permanecer constante a partir de 30 minutos.

Comparando-se agora as figuras 19, 20 e 21, para cada ciclo de carregamento em um mesmo instante de tempo, observa-se que ocorre um deslocamento do potencial do sistema Ti/TiO<sub>2</sub> no sentido positivo, mais nobre.

Este deslocamento do potencial para valores mais positivos está relacionado com a variação de energia de Gibbs ( $\Delta G_{\text{mix}}$ ) da mistura M – H. Pela relação apresentada na equação 15 e pelo esboço do gráfico da figura 22, é possível verificar que a variação  $\Delta G$  de um sistema de mistura, A + B, por exemplo, terá valores menores do que o sistema simples [BARD,1980].

$$\Delta G = \Delta G_{A-A} + \Delta G_{B-B} - \Delta G_{A-B}$$

Equação 15

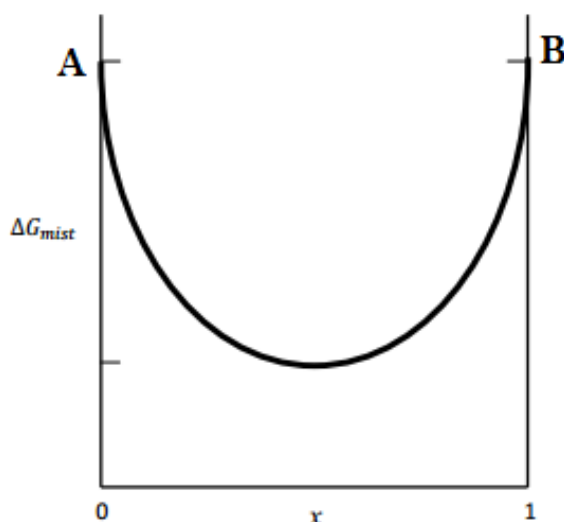


Figura 22 - Variação da Energia de Gibbs de um sistema de mistura entre dois elementos A e B.

Este fato comprova que durante o carregamento ocorre uma interação, predominantemente do tipo M - H. Já que o  $\Delta G$  de sistemas mistos (M - H) segundo a relação acima se mostra menor que o  $\Delta G$  de sistemas simples (H - H) e (M-M) e segundo a equação 16, para o  $\Delta G$  ser menor o  $\Delta E$  deve ser menos negativo, como foi observado nas figuras 19, 20 e 21.

$$\Delta G = -nFE$$

Equação 16

Onde,

$\Delta G$  = variação da energia livre

$n$  = número de elétrons envolvidos no eletrodo

$F$  = constante de Faraday ~ 96500C

$E$  = potencial eletroquímico

Ainda foi possível verificar que para os sistemas de carregamentos de 20 e 30 minutos, a partir de 60 minutos de carregamento (ciclo 3 e ciclo 2 respectivamente) ocorre do potencial permanecer constante, em torno de - 0,47V. Indicando que todos os sítios de M - H estariam ocupados (não apresentando mais alteração no valor de OCP do material) e que o tempo de 60 minutos de medida de OCP

consecutiva do carregamento, não foi suficiente para o  $H_2$  se desprender do material.

As medidas de  $\Delta E$  calculadas em cada experimento nos mostram o que acontece com o sistema no intervalo entre a medida de OCP realizada após o primeiro ciclo de carregamento e o a ultima medida de OCP, após o quinto ciclo de carregamento. Inicialmente para os experimentos com tempos de carregamento de 10 e 20 minutos a variação do  $\Delta E$  foi bem semelhante sendo o  $\Delta E_{10 \text{ min}} = 0,069$  e o  $\Delta E_{20 \text{ min}} = 0,074$  já para o experimento com tempo de carregamento de 30 minutos houve uma redução no valor de  $\Delta E$  sendo ele de  $\Delta E_{30 \text{ min}} = 0,034$  isto pode estar atribuído a uma saturação dos sítios desocupados na camada de óxido, onde passamos a ter uma interação direta entre o hidrogênio e o metal Ti puro. O que pode indicar que os sistemas contendo  $TiO_2$  são mais sensíveis à mudanças de OCP.

Para melhor análise dos dados obtidos durante cada experimento e para possibilitar a comparação de resultados dos ensaios distintos, foram construídos gráficos onde no eixo de abscissas foram apresentados os números de ciclos de carregamento de hidrogênio e no eixo de ordenadas foram apresentados os valores de potenciais do eletrodo de trabalho obtidos durante medidas de OCP no tempo  $t=10 \text{ min}$ . A escolha do tempo de 10 minutos está relacionada a estes materiais já apresentarem resposta de OCP em um curto intervalo de tempo, como pôde ser observado nos gráficos anteriores. O gráfico, que se refere aos experimentos citados nesta seção está apresentado na figura 23.

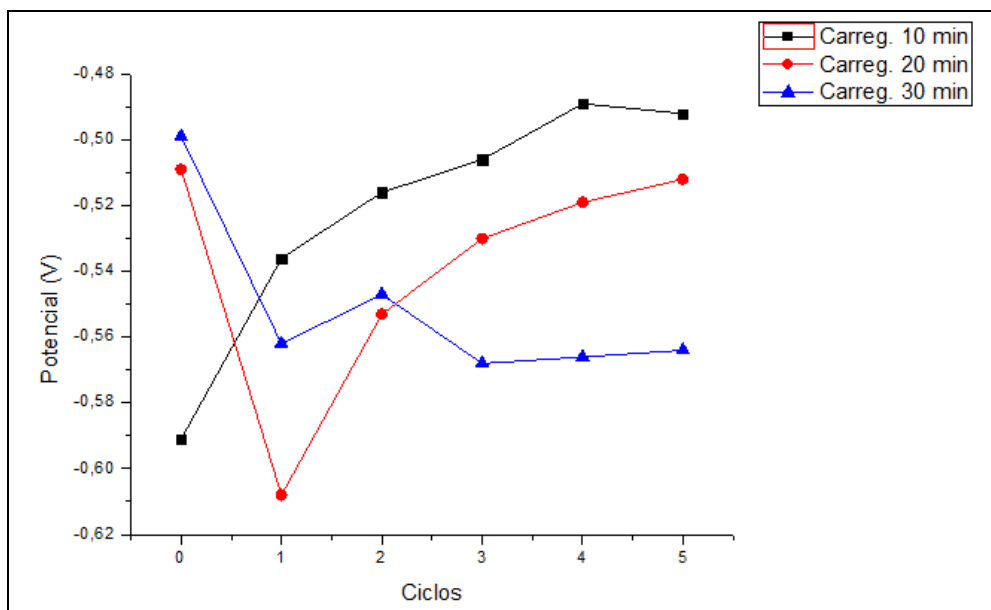


Figura 23 -Variação do potencial de circuito aberto em função do número de ciclos de carregamentos de hidrogênio para os tempos de 10, 20 e 30 minutos.

Como pode ser observado na figura 23, o tempo de carregamento de 10 minutos foi o que apresentou uma melhor sensibilidade ao hidrogênio, ou seja, com o aumento dos ciclos de carregamento a curva apresentou uma resposta de aumento de potencial com o aumento do número de ciclos.

Para o tempo de carregamento de 20 minutos, observou-se uma redução do potencial de OCP no primeiro ciclo em relação ao inicial, seguido de aumento de potencial para os ciclos seguintes. O mesmo foi observado para o carregamento de 30 minutos, no entanto para estes carregamentos o potencial após o primeiro ciclo, não aumentou, mantendo-se praticamente constante. Esta redução do potencial pode estar relacionada à forma que o hidrogênio está interagindo com a camada de óxido na superfície do metal. Isso pode indicar que sistemas contendo óxido de titânio são mais sensíveis ao carregamento com hidrogênio. Outro aspecto que pode estar relacionado a não alteração do potencial para os carregamentos de 30 minutos, pode ser o efeito cumulativo de Hidrogênio na superfície do material, ocasionado pelos carregamentos sucessivos, onde o tempo de 60 minutos da medida de OCP realizada antes de cada carregamento, como já dito, não foi suficiente para a reversibilidade do sistema, ou seja, de um ciclo para outro, não libera hidrogênio, somente fica retido.

Baseado nesta constatação, nos próximos experimentos, com a finalidade de se estudar a interação do hidrogênio com o óxido de titânio será considerado apenas o tempo de carregamento de 10 minutos.

### 6.3.2 Influência da espessura do $\text{TiO}_2$ no carregamento de $\text{H}_2$

Para se ter sempre uma mesma condição inicial do material, durante a avaliação da atividade do hidrogênio sobre o sistema  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ , foram realizados três diferentes crescimentos potenciodinâmicos antes de iniciar os ciclos de carregamentos de hidrogênio. O crescimento potenciodinâmico foi realizado nas três condições já discutidas na figura 17, e os potenciais de circuito aberto para cada espessura de óxido estão apresentadas nas figuras 24, 25 e 26 com a finalidade de verificar a influência do hidrogênio na camada do óxido de Titânio criada sobre a superfície do metal e como a espessura da camada afeta esta interação. As condições de carregamento são as mesmas descritas para os ciclos sem voltametria cíclica inicial.

A Figura 24 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto para o sistema  $\text{TiCP03}$ , onde inicialmente foi realizado um crescimento potenciodinâmico de  $-0,75\text{V}$  a  $0,3\text{V}$  e em seguida medida de potencial de circuito aberto durante 60 minutos dando início aos carregamentos de hidrogênio com duração de 10 minutos e densidade de corrente de  $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

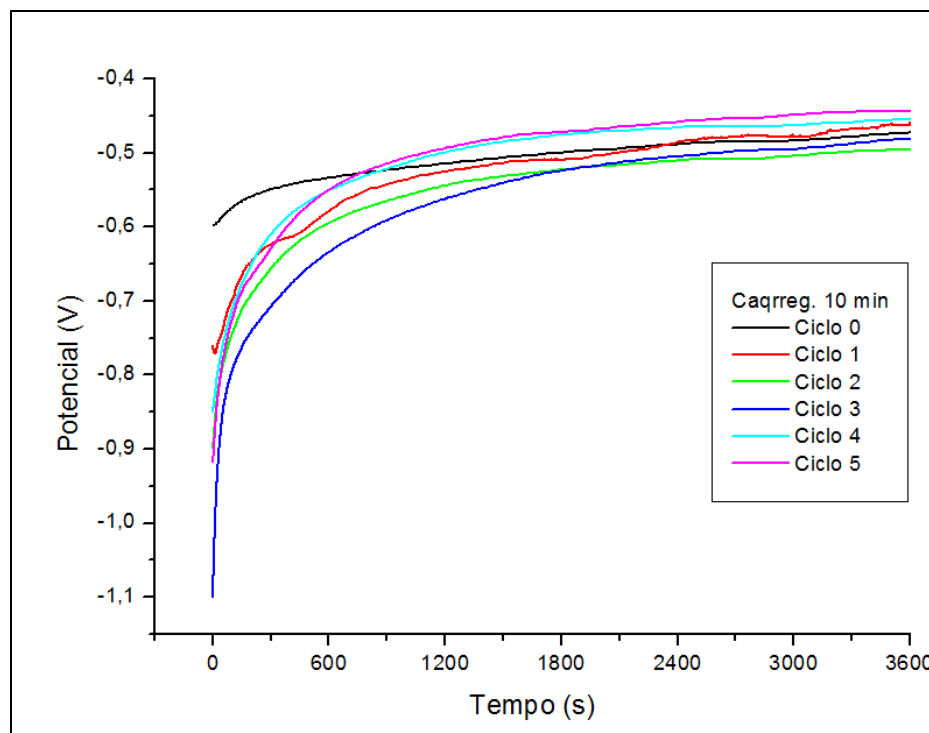


Figura 24 - Medida de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiCP03 em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 10 minutos e densidade de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup>

A Figura 25 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto para o sistema TiCP06, seguida medida de potencial de circuito aberto durante 60 minutos dando início aos carregamentos onde inicialmente foi realizado um crescimento potenciodinâmico de -0,75V a 0,6V e em de hidrogênio com duração de 10 minutos e densidade de corrente de 40 mA/cm<sup>2</sup>.



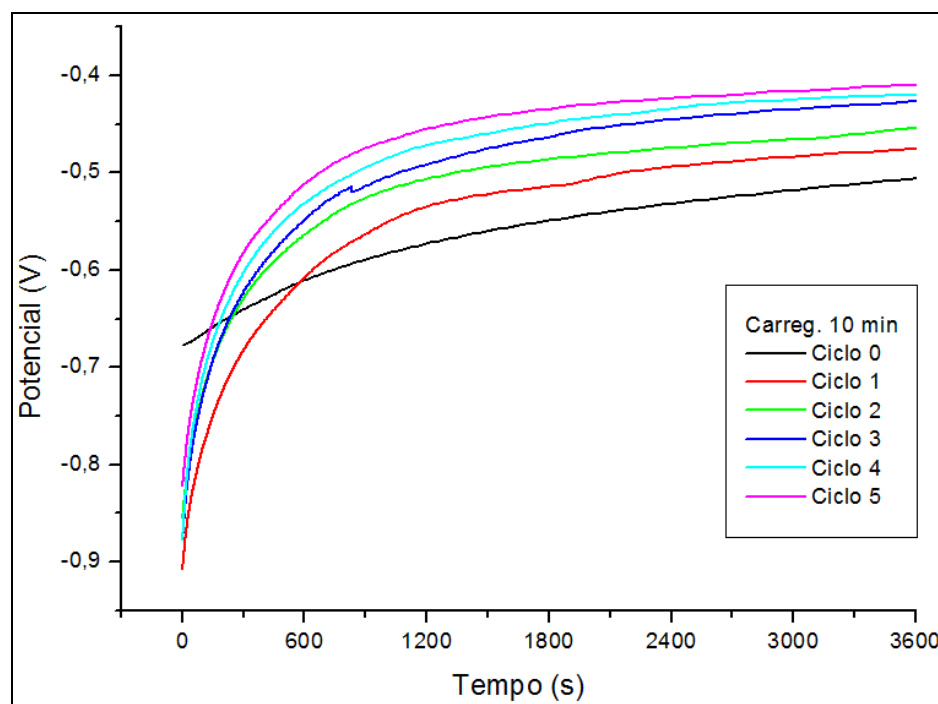


Figura 25 - Medida de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiCP06 em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 10 minutos e densidade de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup>

A Figura 26 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto para o sistema TiCP15, onde inicialmente foi realizado um crescimento potenciodinâmico de -0,75V a 1,5V e em seguida medida de potencial de circuito aberto durante 60 minutos dando início aos carregamentos de hidrogênio com duração de 10 minutos e densidade de corrente de 40 mA/cm<sup>2</sup>.

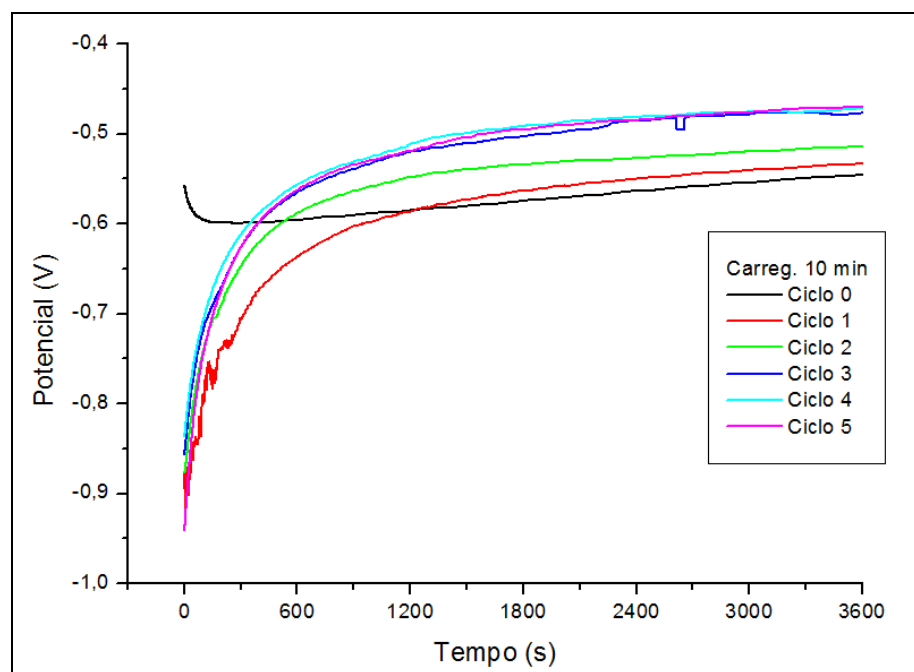


Figura 26 - Medida de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiCP15 em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 10 minutos e densidade de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup>

Nas figuras 24, 25 e 26, foi possível observar que independente do material o potencial aumenta com o passar do tempo em direção a valores mais positivos tendendo a permanecer constante com o tempo, semelhante as respostas observadas para o TiSC, como mostra a figura 19, e como já era esperado segundo a mesma discussão dada pelas equações 15 e 16. No entanto na figura 26, para o TiCP15, observou-se que a partir do ciclo 3, o potencial não aumentou, permanecendo constante, o que indica uma possível saturação de hidrogênio. Este fato não era esperado, uma vez que o filme nesta condição apresenta a maior espessura. O que pôde estar acontecendo, foi que os filmes de TiO<sub>2</sub> não apresentam a mesma porosidade [ZOPPI 2000] sendo assim, acredita-se então que o filme de TiCP15 seja mais compacto, e não tenha tantos sítios disponíveis para hidrogênio, quanto os filmes TiCP03 e TiCP06.

Para estes experimentos obtiveram-se os seguintes valores de  $\Delta E$  (que foram calculados da mesma maneira da figura 17): para figura 24,  $\Delta E_{TiCP03} = 0,014$ , para figura 27  $\Delta E_{TiCP06} = 0,065$  e para figura 26  $\Delta E_{TiCP15} = 0,063$ . Foi possível observar que os valores de  $\Delta E$  para TiCP06 e TiCP15 se aproximam bastante e que o valor para TiCP03 foi bem menor. Uma vez que TiCP03 foi

submetido a menor condição de crescimento potenciodinâmico de óxido sobre a superfície do metal, fica mais fácil uma possível interação do hidrogênio com o metal puro, livre da camada de óxido, por isso apresenta valores de potenciais diferenciados (menores). Já nos demais experimentos onde a camada de óxido foi mais espessa há um comportamento semelhante.

Afim de melhor analisar a influência da espessura da camada de  $\text{TiO}_2$  formada sobre o metal, a figura 27 mostra a relação entre os ciclos de carregamento de hidrogênio e a variação de potencial do eletrodo de trabalho para cada um dos eletrodos. Para construção deste gráfico as medidas de potencial foram extraídas das figuras 24, 25 e 26 no tempo de 10 minutos de OCP.

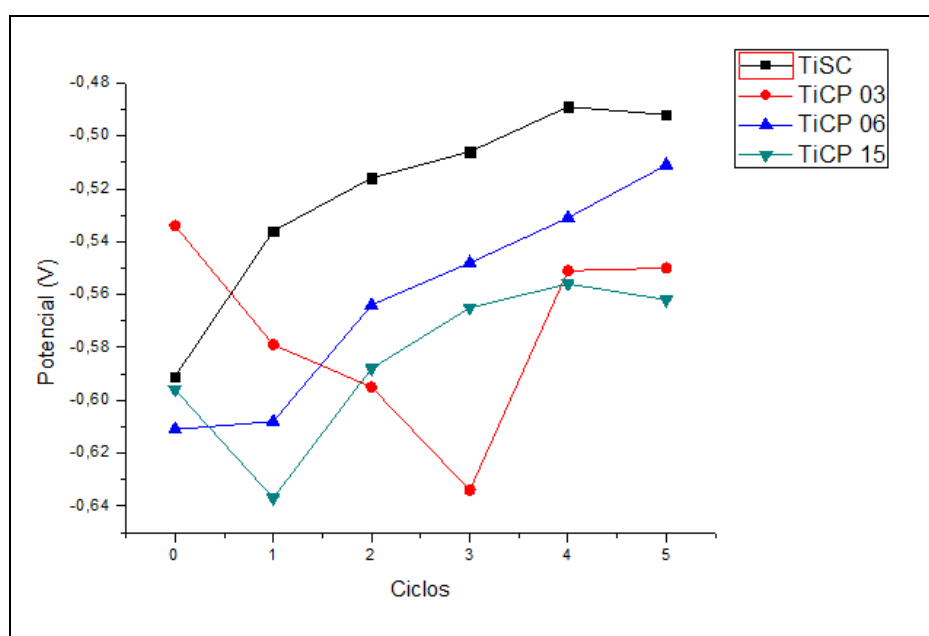


Figura 27 - Variação do potencial de circuito aberto em função do número de ciclos de carregamentos de hidrogênio para os eletrodos TiSC, TiCP03, TiCP06 e TiCP15.

Analisando a figura 27, foi possível observar que houve um comportamento muito semelhante para os eletrodos de TiSC e TiCP06, onde para cada aumento de ciclos de carregamento de hidrogênio o potencial correspondente também aumenta, como esperado. O comportamento semelhante entre estes dois eletrodos pode nos adiantar que quando o elemento titânio está ao natural, a espessura do óxido formado ao ar, se assemelha com a espessura criada pela voltametria linear com potencial máximo de 0,6V.

Já para os demais houve variações onde foi observado o decréscimo de potencial no início dos carregamentos de hidrogênio, e logo após, para os demais ciclos o aumento, como para o eletrodo TiC15. Para o eletrodo TiC03 não se observou o aumento do potencial em relação ao aumento de ciclos de carregamento, como já discutido anteriormente, este fato possivelmente se deve por se tratar do filme mais fino de  $\text{TiO}_2$ , e mais poroso, o hidrogênio pode estar ficando acumulado no material, fazendo com que o potencial diminua, e não aumente como o esperado, caso as interações fossem M - H.

### 6.3.3 Perfil de Carregamento para Diferentes Correntes de Carregamento

As medidas de potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas com o intuito de analisar os efeitos do hidrogênio sobre a superfície de cada eletrodo (TiSC, TiCP03, TiCP06 e TiCP15) através das alterações da densidade de corrente aplicada em cada carregamento de hidrogênio para um mesmo eletrodo.

Para estes experimentos foram feitas medidas de potencial de circuito aberto com duração de 30 minutos, sempre sendo uma medida inicial (ciclo 0) e logo em seguida realizados os cinco ciclos de carregamento de hidrogênio com tempo fixo de 10 minutos cada ciclo e variando a densidade de corrente de  $10\text{mA/cm}^2$ ,  $20\text{mA/cm}^2$ ,  $30\text{mA/cm}^2$  e  $40\text{mA/cm}^2$  intercalando com medidas de potencial de circuito aberto.

#### 6.3.3.1 *Análise da variação do potencial de circuito aberto para o eletrodo TiSc com a variação da densidade de corrente*

Para melhor determinar a interação do hidrogênio com a superfície do eletrodo de TiSC foram realizados quatro experimentos mantendo sempre a seguinte condição: Tempo de carregamento fixo em 10 minutos e medidas de potencial de circuito aberto em seis ciclos de 30 minutos, sendo o ciclo 0 antes de realizar os carregamentos. Na figura 30 (A) estão as medidas de potencial de circuito aberto realizadas para os ciclos de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente catódica de  $10\text{mA/cm}^2$ , na figura 30(B) estão as medidas de potencial de circuito aberto realizadas para os ciclos de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente catódica de  $20\text{mA/cm}^2$ , na figura 30(C) estão as

medidas de potencial de circuito aberto realizadas para os ciclos de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente catódica de  $30 \text{ mA/cm}^2$  e por fim na figura 30(D) estão as medidas de potencial de circuito aberto realizadas para os ciclos de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$ .

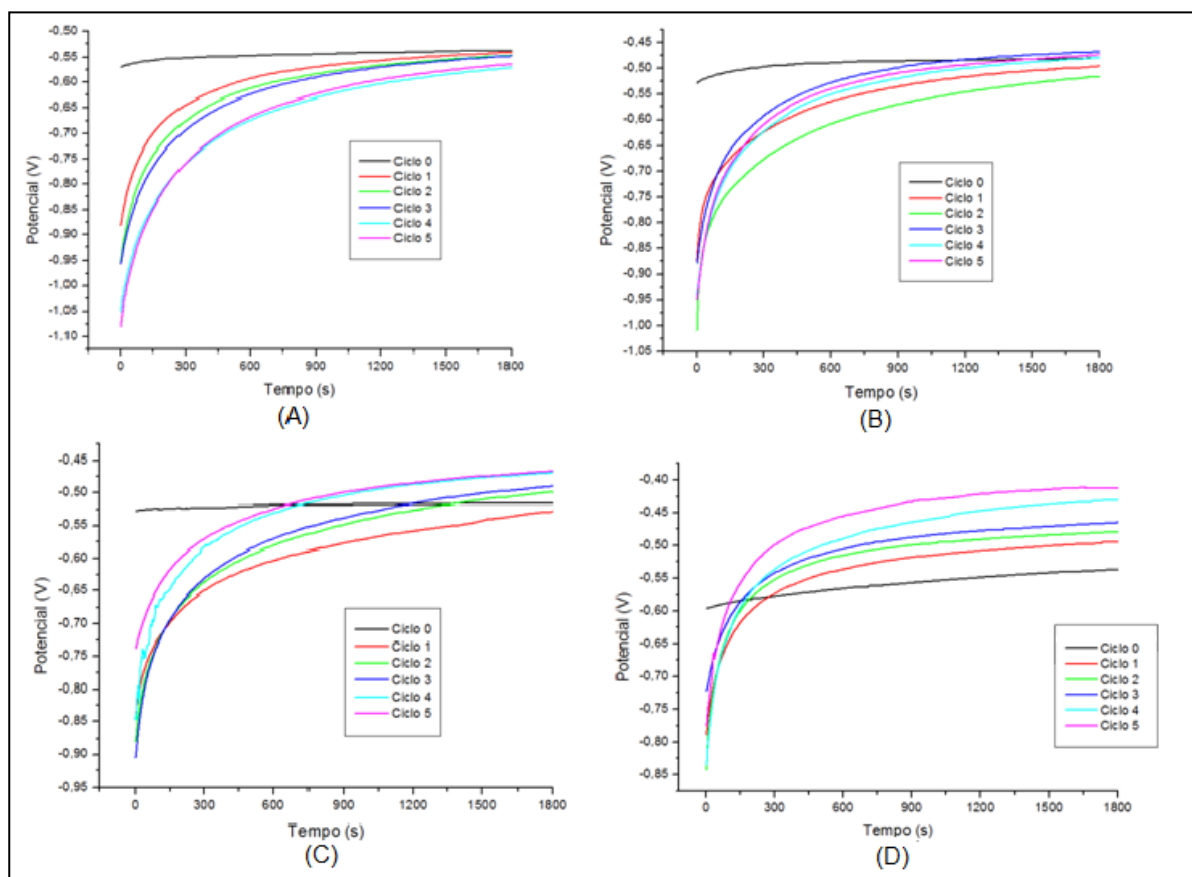


Figura 28 - Medidas de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiSC em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e  $25^\circ$  de temperatura, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob densidades de correntes catódicas de (A)  $10 \text{ mA/cm}^2$ , (B)  $20 \text{ mA/cm}^2$ , (C)  $30 \text{ mA/cm}^2$  e (D)  $40 \text{ mA/cm}^2$

Observando a figura 28(A), (B), (C) e (D) que apresentam os valores de potencial de circuito aberto para cinco ciclos de carregamento de hidrogênio nas densidades de corrente catódica de (A)  $10 \text{ mA/cm}^2$ , (B)  $20 \text{ mA/cm}^2$ , (C)  $30 \text{ mA/cm}^2$  e (D)  $40 \text{ mA/cm}^2$  após cronopotenciometria de 10 minutos, foi possível verificar que independente da densidade de corrente catódica aplicada utilizando o mesmo eletrodo o potencial nestas condições tende a valores mais positivos ampliando a diferença entre o ciclo 1 e o ciclo 5 para maiores valores de densidade de corrente.

Esta diferença pôde ser quantificada através do cálculo de  $\Delta E$  (entre o primeiro e o quinto ciclo), sendo para densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup>  $\Delta E = 0,024V$  enquanto que para a densidade de corrente de 40 mA/cm<sup>2</sup>  $\Delta E = 0,081V$ , indicando que quanto maior a corrente aplicada maior foi a interação do hidrogênio com a superfície do material.

A figura 31, apresenta a variação de potencial com a evolução dos ciclos de carregamento para o eletrodo TiSC nas diferentes densidades de correntes já citadas anteriormente.

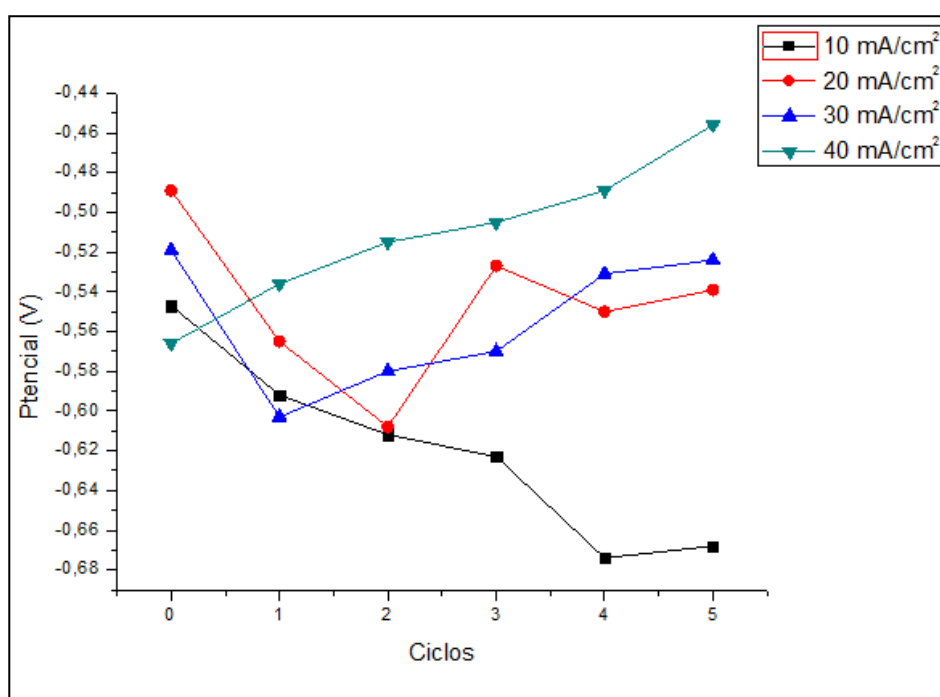


Figura 29 - Variação do potencial de circuito aberto em função do número de ciclos de carregamentos de hidrogênio para o eletrodo TiSC nas seguintes densidades de correntes: 10, 20, 30 e 40 mA/cm<sup>2</sup>.

A análise da figura 29 permite observar que a melhor resposta de potencial com a evolução dos ciclos de carregamento foi para a maior densidade de corrente aplicada (40 mA/cm<sup>2</sup>), onde se verificou o aumento de potencial com o aumento do número de ciclo de carregamento, o que nos permite atribuir a interações M - H. Nas densidades de correntes menores, houve uma redução no potencial no início, que pode estar relacionada ao fato de por serem densidades de correntes menores, primeiro ocorre um acúmulo de hidrogênio pelo material nos primeiros ciclos, e que

com o aumento dos ciclos de carregamento o potencial tende a aumentar novamente mostrando uma possível interação M–H que estaria deslocando estes potenciais para valores mais positivos. Este comportamento de redução não se observa na densidade de corrente de  $40 \text{ mA/cm}^2$  pois quanto maior a corrente aplicada mais hidrogênio gerado.

Este resultado tem-se apresentado de forma em que: quando o potencial do eletrodo aumenta, a resposta do eletrodo se dá pela interação M - H e que , quando o potencial diminui, a resposta do eletrodo se dá pelo possível acúmulo de hidrogênio.

#### *6.3.3.2 Análise da variação do potencial de circuito aberto para o eletrodo TiCP3 com a variação da densidade de corrente*

A figura 30 nos permite analisar a interação do hidrogênio com a superfície do eletrodo deTiCP03. Foram realizados novamente quatro experimentos mantendo sempre as mesmas condições de tempo de carregamento fixo em 10 minutos e medidas de potencial de circuito aberto em seis ciclos de 30 minutos cada, sendo o ciclo 0 antes de realizar os carregamentos. As medidas de potencial de circuito aberto realizadas para o ciclo de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente catódica de  $10 \text{ mA/cm}^2$  estão presentes na figura 32 (A), na figura 32 (B) estão as medidas para densidade de corrente catódica de  $20 \text{ mA/cm}^2$ , na figura 32 (C) com densidade de corrente catódica de  $30 \text{ mA/cm}^2$  e por fim na figura 32(D) estão as medidas de potencial de circuito aberto realizadas para o ciclo de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$ .

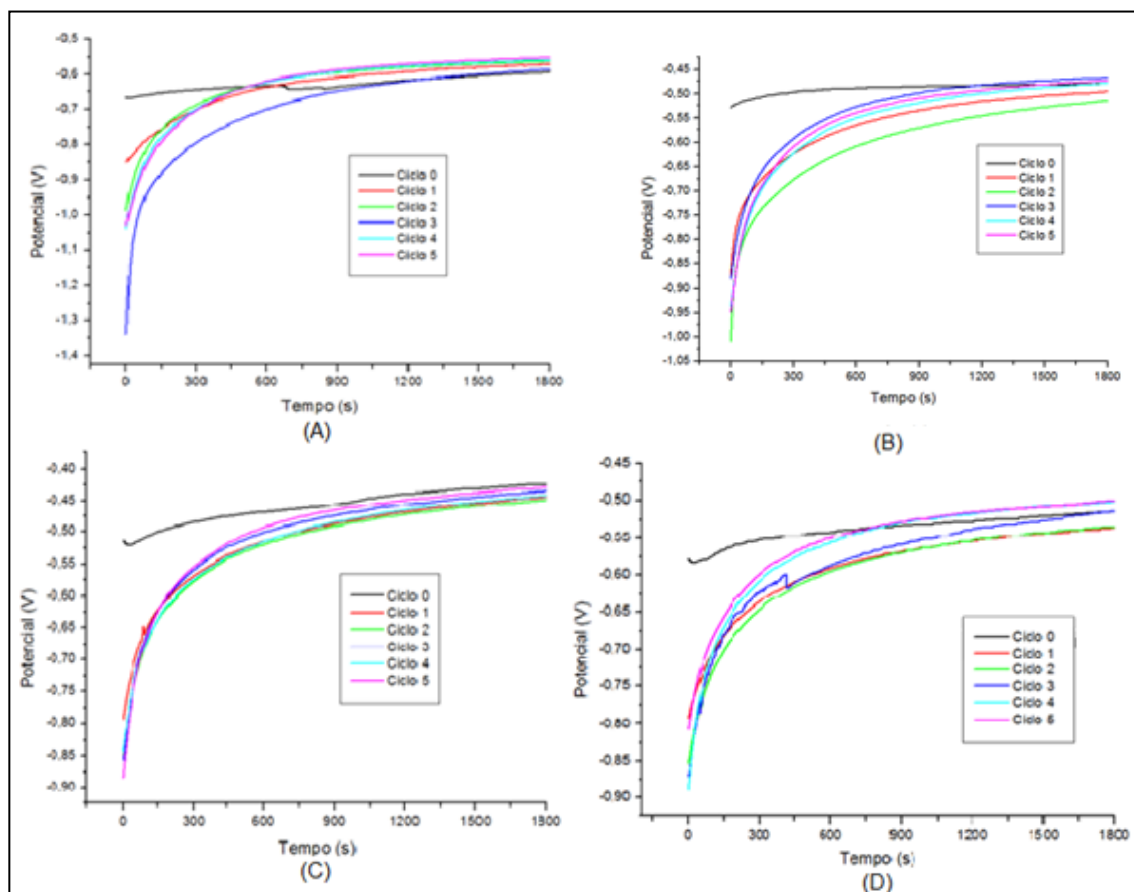


Figura 30 - Medidas de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiCP03 em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob densidades de correntes catódicas de (A) 10 mA/cm<sup>2</sup>, (B) 20 mA/cm<sup>2</sup>, (C) 30 mA/cm<sup>2</sup> e (D) 40 mA/cm<sup>2</sup>

Observando a figura 30(A), (B), (C) e (D) que apresentam os valores de potencial de circuito aberto para cinco ciclos de carregamento de hidrogênio nas densidades de corrente catódica de (A) 10 mA/cm<sup>2</sup>, (B) 20 mA/cm<sup>2</sup>, (C) 30 mA/cm<sup>2</sup> e (D) 40 mA/cm<sup>2</sup> após cronopotenciometria de 10 minutos, foi possível verificar que a variação do potencial de circuito aberto entre o ciclo 1 e o ciclo 5 para a densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup> foi de  $\Delta E = 0,04V$  enquanto que para a densidade de corrente de 40 mA/cm<sup>2</sup> foi de  $\Delta E = 0,036V$ , indicando que para a condição de crescimento potenciodinâmico do TiO<sub>2</sub> até 0,3 Volts (TiCP03) praticamente não houve uma variação na interação do hidrogênio com a superfície do eletrodo com a variação na densidade de corrente, comparada com as condições do eletrodo de Ti sem crescimento potenciodinâmico de óxido de Titânio (TiSC).



A fim de analisar a variação do potencial com os ciclos de carregamento de hidrogênio, construiu-se o gráfico presente na figura 31.

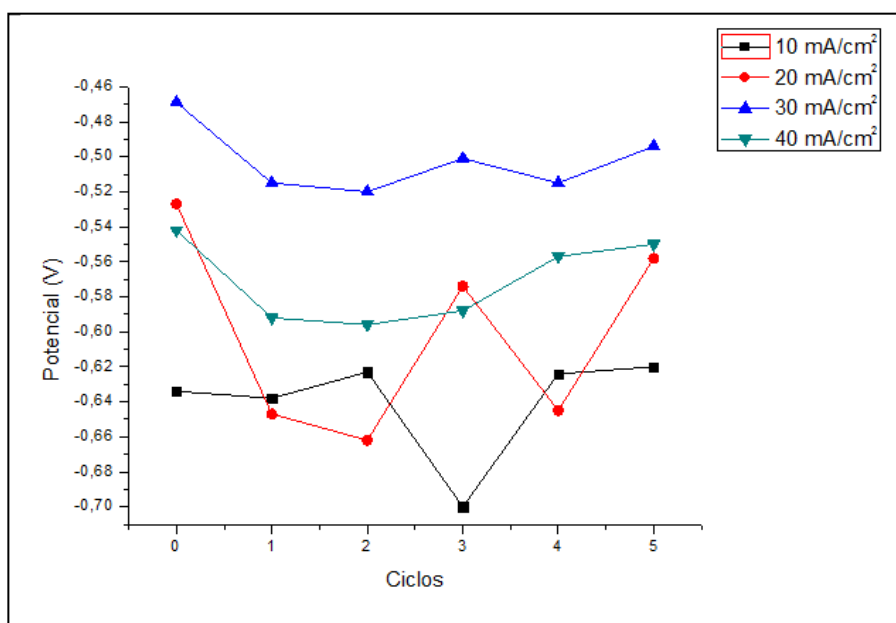


Figura 31 - Variação do potencial de circuito aberto em função do número de ciclos de carregamentos de hidrogênio para o eletrodo TiCP03 nas seguintes densidades de correntes: 10, 20, 30 e 40 mA/cm<sup>2</sup>.

A análise da figura 31, nos permite mais uma vez concluir que, para eletrodo TiCP03, ocorre um decaimento no valor de potencial para as densidades de correntes de 10 mA/cm<sup>2</sup> e 20mA/cm<sup>2</sup> (com exceção de alguns pontos que possivelmente estão associados a algum erro experimental) e um crescimento no valor do potencial somente para os últimos ciclos de carregamentos das correntes de 30 mA/cm<sup>2</sup> e 40mA/cm<sup>2</sup> que foi exatamente quando a concentração de hidrogênio no meio aumentou.

Assim como para o eletrodo TiSC este resultado tem-se apresentado de forma em que: quando o potencial do eletrodo aumenta, a resposta do eletrodo se dá pela interação M - H e que, quando o potencial diminui, a resposta do eletrodo se dá pelo possível acúmulo de hidrogênio. No entanto, para 10 minutos de carregamento as respostas não mostraram tanta sensibilidade quanto o outro material, acredita-se que este óxido seja mais poroso que o formado ao ar, e esteja acontecendo maior interação de acúmulo de hidrogênio do que interações M - H.

### 6.3.3.3 Análise da variação do potencial de circuito aberto para o eletrodo TiCP6 com a variação da densidade de corrente

A figura 32 permite analisar a interação do hidrogênio com a superfície do eletrodo de TiCP06 onde foram realizados novamente quatro experimentos mantendo sempre as mesmas condições de tempo de carregamento fixo em 10 minutos e medidas de potencial de circuito aberto em seis ciclos de 30 minutos cada, sendo o ciclo 0 antes de realizar os carregamentos. As medidas de potencial de circuito aberto realizadas para o ciclo de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente catódica de  $10 \text{ mA/cm}^2$  estão presentes na figura 32 (A), na figura 32(B) estão as medidas para densidade de corrente catódica de  $20 \text{ mA/cm}^2$ , na figura 32 (C) com densidade de corrente catódica de  $30 \text{ mA/cm}^2$  e por fim na figura 32 (D) estão as medidas de potencial de circuito aberto realizadas para o ciclo de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$

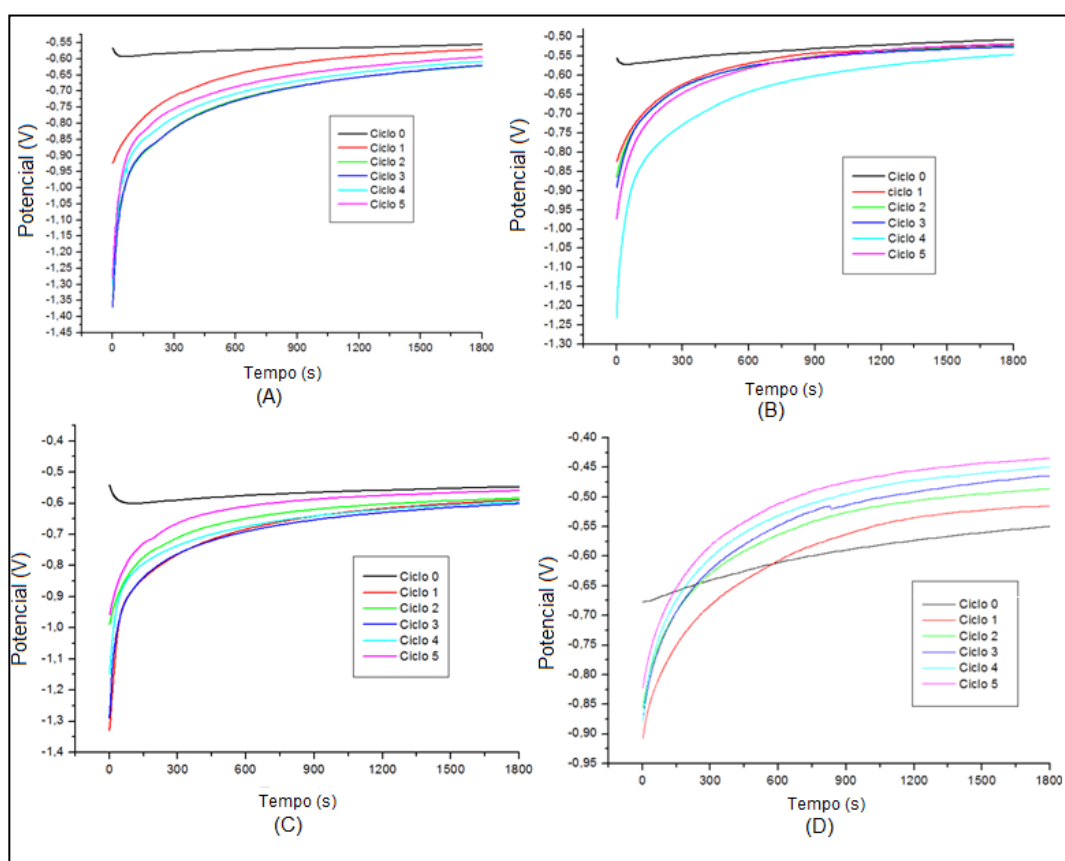


Figura 32 - Medidas de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiCP06 em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob densidades de correntes catódicas de (A)  $10 \text{ mA/cm}^2$ , (B)  $20 \text{ mA/cm}^2$ , (C)  $30 \text{ mA/cm}^2$  e (D)  $40 \text{ mA/cm}^2$

Observando a figura 32 (A), (B), (C) e (D) que apresentam os valores de potencial de circuito aberto para cinco ciclos de carregamento de hidrogênio nas densidades de corrente catódica de (A)  $10 \text{ mA/cm}^2$ , (B)  $20 \text{ mA/cm}^2$ , (C)  $30 \text{ mA/cm}^2$  e (D)  $40 \text{ mA/cm}^2$  após cronopotenciometria de 10 minutos, é possível quantificar que a variação do potencial de circuito aberto entre o ciclo 1 e o ciclo 5 para a densidade de corrente de  $10 \text{ mA/cm}^2$  foi de  $\Delta E = 0,022\text{V}$  enquanto que para a densidade de corrente de  $40 \text{ mA/cm}^2$  foi de  $\Delta E = 0,065\text{V}$ , indicando que para a condição de crescimento potenciodinâmico do  $\text{TiO}_2$  até 0,6 Volts (TiCP06) há uma variação na interação do hidrogênio com a superfície do eletrodo com a variação na densidade de corrente o que se aproxima bastante ao comportamento nas condições do eletrodo de Ti sem crescimento potenciodinâmico de óxido de Titânio (TiSC) discutidas anteriormente na figura 30.

A figura 33 permite observar a relação entre os valores de potencial e os ciclos de carregamento de hidrogênio para o eletrodo TiCP06.

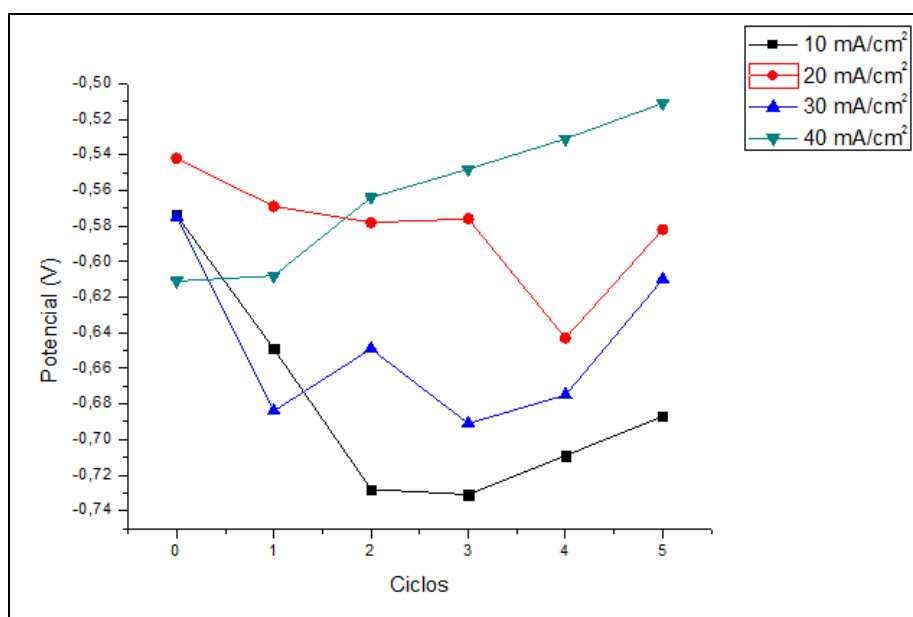


Figura 33 - Variação do potencial de circuito aberto em função do número de ciclos de carregamentos de hidrogênio para o eletrodo TiCP06 nas seguintes densidades de correntes: 10, 20, 30 e  $40 \text{ mA/cm}^2$ .

Analisando a figura 33, mais uma vez fica evidente a semelhança entre os experimentos realizados para o eletrodo TiSC (figura 29) , onde houve uma melhor sensibilidade ao hidrogênio, ou seja, com o aumento dos ciclos de carregamento a curva apresentou uma resposta de aumento de potencial com o aumento do número de ciclos, quando o eletrodo foi submetido a densidade de correntes mais alta. Para as densidades de correntes mais baixas,  $10\text{mA/cm}^2$ ,  $20\text{mA/cm}^2$  e  $30\text{mA/cm}^2$  houve um decaimento inicial nos valores de potencial que passa a aumentar com o passar dos ciclos de carregamento, esta fato pode estar relacionado ao acúmulo de hidrogênio pelo material como já discutido anteriormente.

#### *6.3.3.4 Análise da variação do potencial de circuito aberto para o eletrodo TiCP15 com a variação da densidade de corrente*

E por fim, na figura 34 pode-se analisar a interação do hidrogênio com a superfície do eletrodo de TiCP15 onde foram realizados novamente quatro experimentos mantendo sempre as mesmas condições de tempo de carregamento fixo em 10 minutos e medidas de potencial de circuito aberto em seis ciclos de 30 minutos cada, sendo o ciclo 0 antes de realizar os carregamentos. As medidas de potencial de circuito aberto realizadas para o ciclo de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente catódica de  $10\text{mA/cm}^2$  estão presentes na figura 34 (A), na figura 34(B) estão as medidas para densidade de corrente catódica de  $20\text{mA/cm}^2$ , na figura 34 (C) com densidade de corrente catódica de  $30\text{mA/cm}^2$  e por fim na figura 34 (D) estão as medidas de potencial de circuito aberto realizadas para o ciclo de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente catódica de  $40\text{mA/cm}^2$ .

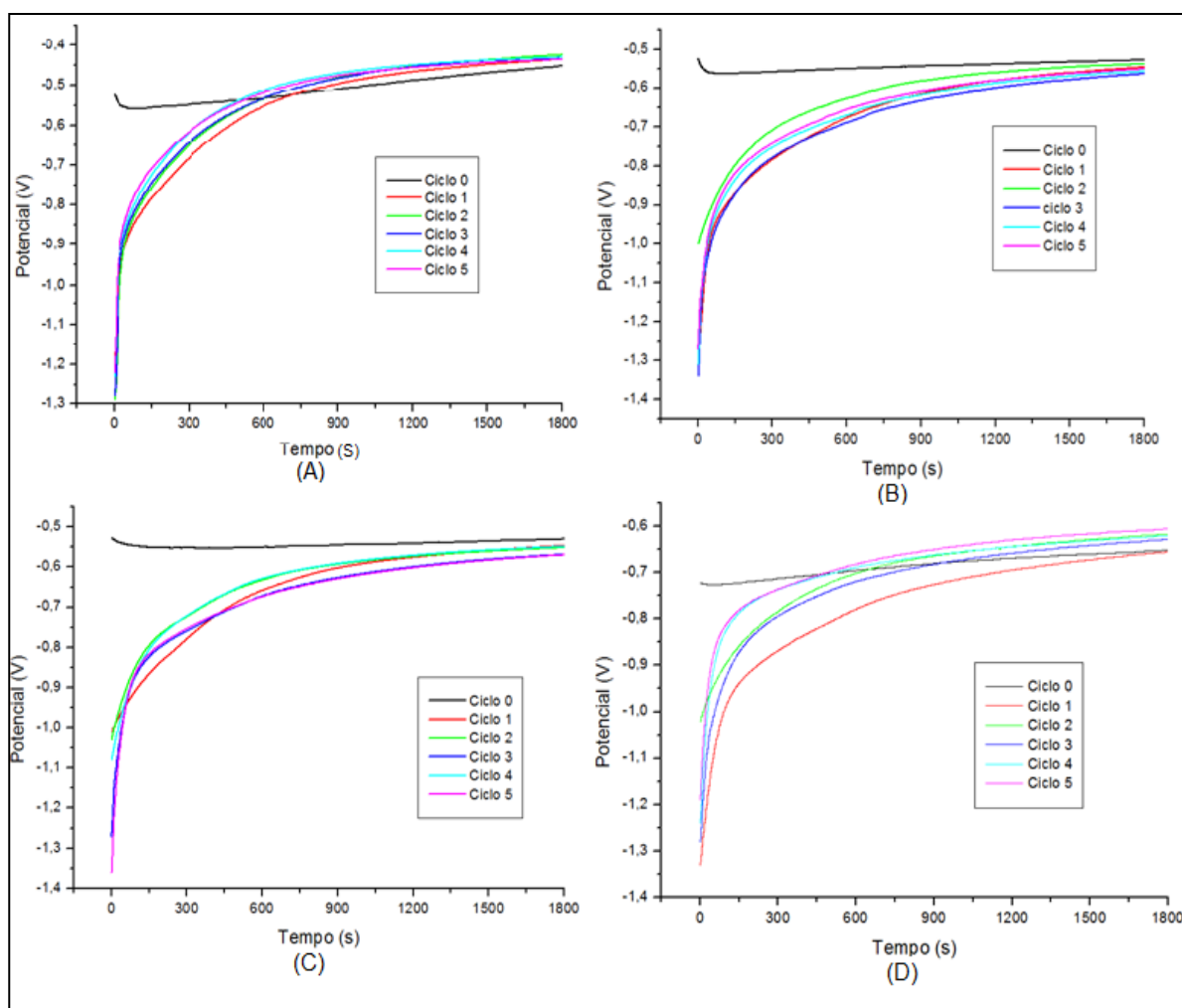


Figura 34 - Medidas de Potencial de Circuito Aberto para o sistema TiCP15 em solução de NaOH 0,1 mol/L com pH 13 e 25° de temperatura, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob densidades de correntes catódicas de (A) 10 mA/cm<sup>2</sup>, (B) 20 mA/cm<sup>2</sup>, (C) 30 mA/cm<sup>2</sup> e (D) 40 mA/cm<sup>2</sup>

Observando a figura 34 (A), (B), (C) e (D) que apresentam os valores de potencial de circuito aberto para cinco ciclos de carregamento de hidrogênio nas densidades de corrente catódica de (A) 10 mA/cm<sup>2</sup>, (B) 20 mA/cm<sup>2</sup>, (C) 30 mA/cm<sup>2</sup> e (D) 40 mA/cm<sup>2</sup> após cronopotenciometria de 10 minutos, foi possível verificar que a variação do potencial de circuito aberto entre o ciclo 1 e o ciclo 5 para a densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup> foi praticamente nula ( $\Delta = 0$ ) enquanto que para a densidade de corrente de 40 mA/cm<sup>2</sup> foi de  $\Delta = 0,049$  V, indicando que para a condição de crescimento potenciodinâmico do TiO<sub>2</sub> até 1,5 Volts (TiCP15) há uma variação na interação do hidrogênio com a superfície do eletrodo com a variação na densidade de corrente.

Como discutido anteriormente (figura 25), para o eletrodo de TiCP15 observou-se uma variação menor de potencial entre um ciclo de carregamento e outro, foi como se o sistema estivesse saturando mais rapidamente, acredita-se então que o filme de TiCP15 seja mais compacto, e não tenha tantos sítios disponíveis para hidrogênio, quanto os eletrodos TiCS, TiCP03 e TiCP06.

E por fim na figura 35, estão presentes as relações entre os ciclos de carregamento e as medidas de potencial.

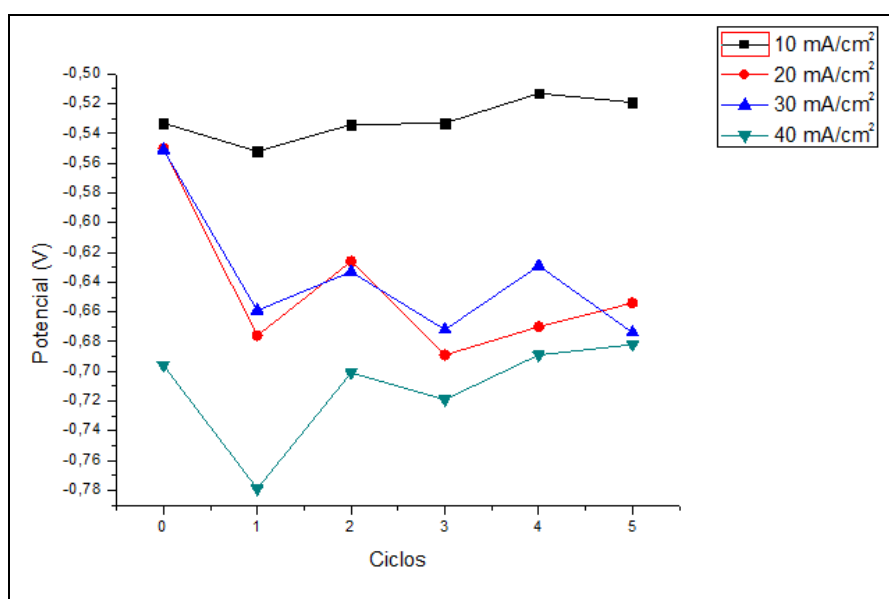


Figura 35 - Variação do potencial de circuito aberto em função do número de ciclos de carregamentos de hidrogênio para o eletrodo TiCP15 nas seguintes densidades de correntes: 10, 20, 30 e 40 mA/cm<sup>2</sup>.

Analisando a figura 35, foi possível constatar a pequena variação de potencial entre os ciclos de carregamento para a densidade de 10 mA/cm<sup>2</sup>. Para as demais densidades de correntes se observa um decaimento no valor do potencial no primeiro ciclo de carregamento passando a aumentar com o aumento dos ciclos, porém observou-se que a partir do ciclo 3 para a densidade de corrente de 40 mA/cm<sup>2</sup>, o potencial não aumentou, permanecendo constante, o que indica uma possível saturação de hidrogênio.

Mais uma vez acredita-se na existência da influencia de uma diferente composição na camada de óxido na superfície do metal, quando este foi submetido a um potencial mais elevado na voltametria linear.

#### 6.4 TESTE DE REVERSIBILIDADE

O teste de reversibilidade foi realizado com a finalidade de observar o comportamento dos sistemas após o primeiro ciclo de carregamento com hidrogênio com duração de 10 minutos e com isso determinar quanto tempo o sistema precisa para retornar às condições de potencial inicial.

Foram analisados ao todo, dezesseis experimentos variando as densidades de correntes (40, 30, 20 e 10 mA/cm<sup>2</sup>) e os eletrodos de trabalho (TiSC, TiCP03, TiCP06 e TiCP15). Cada experimento foi feito da seguinte forma: Inicialmente foi realizada a medida inicial de OCP de 30 minutos, feito o carregamento de hidrogênio durante 10 minutos e depois uma medida de OCP para observar o comportamento do sistema após este carregamento. A duração desta segunda medida de OCP também foi de 30 minutos.

Como critério de demonstração serão apresentados os procedimentos para o teste de reversibilidade do experimento com eletrodo TiCP15 e densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup>. A figura 36 mostra o comportamento do sistema após o primeiro carregamento de hidrogênio durante 30 minutos. Para este caso, eletrodo TiCP15, antes dos carregamentos o eletrodo foi submetido a voltametria de varredura linear com velocidade de varredura de 20mV/s e variação de potencial de -0,75V à 1,5V, como visto anteriormente.

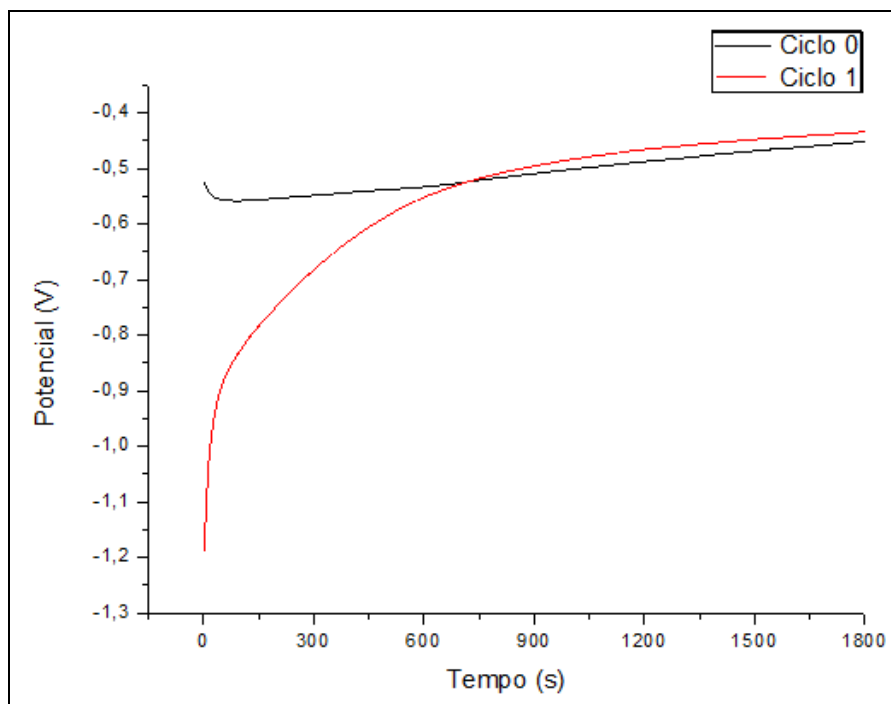


Figura 36 - Ciclo de carregamento de hidrogênio para o eletrodo TiCP15, com densidade de corrente de  $10\text{mA/cm}^2$ , duração de 10 minutos cada e 30 minutos cada medida de OCP.

A figura 37 apresenta a linearização da curva de potencial apresentada na figura 36 após o carregamento de hidrogênio, onde é possível obter o valor do coeficiente de decaimento desta curva. Com a finalidade de comparar com os demais experimentos de reversibilidade para os outros eletrodos e densidades de correntes, estes valores serão apresentados na tabela 3. Este coeficiente representa a taxa de reversibilidade deste sistema. Quanto maior for o valor deste coeficiente, mais rápido o sistema retorna aos valores de potencial positivo, o que implica na maior reversibilidade deste sistema.



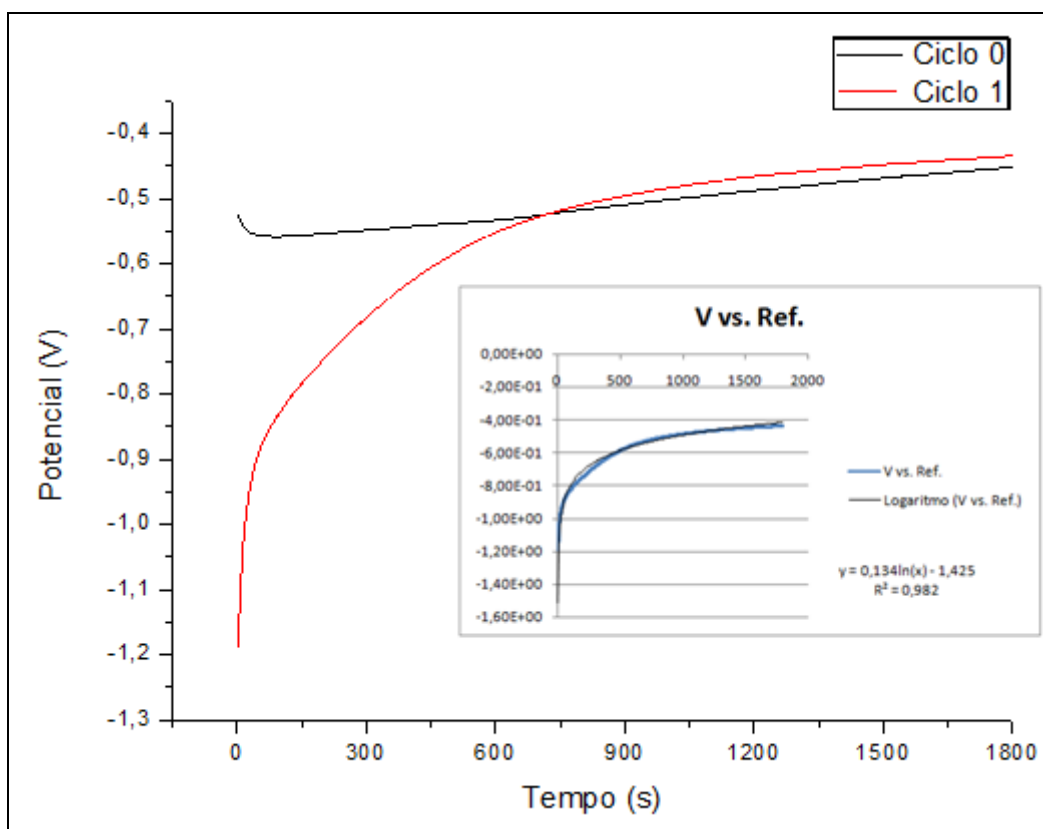


Figura 37 - Linearização do gráfico de reversibilidade.

Na tabela 2 estão presentes os valores do coeficiente de reversibilidade de cada sistema obtido através do gráfico representado na figura 37, após as medidas de reversibilidade do sistema. Nesta seção foram apresentados apenas os procedimentos realizados para o eletrodo TiCP15 com densidade de corrente de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , pois este sistema foi o que apresentou um maior valor para este coeficiente de reversibilidade. Os demais experimentos estão apresentados nos Anexo A, Anexo B, Anexo C e Anexo D.

Tabela 2 - Valores do coeficiente de reversibilidade, do teste de reversibilidade para cada sistema, variando a densidade de corrente e o eletrodo, para um carregamento de hidrogênio de 10 minutos.

	<b>TiSC</b>	<b>TiCP03</b>	<b>TiCP06</b>	<b>TiCP15</b>
<b>10 mA/cm<sup>2</sup></b>	0,065	0,072	0,078	0,134
<b>20 mA/cm<sup>2</sup></b>	0,084	0,068	0,062	0,131
<b>30 mA/cm<sup>2</sup></b>	0,061	0,068	0,110	0,113
<b>40 mA/cm<sup>2</sup></b>	0,051	0,054	0,087	0,119

Analisando a tabela 2 pode-se observar que, o coeficiente de reversibilidade, ou a taxa de reversibilidade, aumenta com a espessura da camada de óxido, ou seja, quanto maior a camada de óxido, mais reversível é o sistema, indicando uma menor quantidade de ligações M – H. Isso independente da densidade de corrente aplicada nos carregamentos de hidrogênio. Este resultado indica que o volume do óxido formado está diretamente relacionado a reversibilidade do potencial.

Para uma mesma espessura de óxido, analisando agora a variação da densidade de corrente aplicada para os carregamentos de hidrogênio, foi possível observar que o coeficiente de decaimento diminuiu com o aumento da densidade de corrente, ou seja, quanto maior a quantidade de hidrogênio interagindo com o material do eletrodo maior foi a quantidade de ligações M – H, implicando num sistema menos reversível.

Com a realização desta análise de reversibilidade, foi possível identificar a influência direta da espessura da camada de oxido nas respostas obtidas. Agora serão apresentados resultados analisando somente os eletrodos TiCP03, TiCP06 e TiCP15 onde a variação de espessura foi conhecida.

Na tabela 3 estão presentes o primeiro valor de potencial de cada curva de carregamento, no instante de tempo de 0,5 segundos, já citadas anteriormente, ou seja, para o eletrodo TiCP15 com uma densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup>, correspondente ao primeiro ponto obtido a curva apresentada na figura 34.

Tabela 3 - Valores da primeira medida de potencial, no instante de tempo 0,5 segundos de cada sistema variando a densidade de corrente e o eletrodo, todos com apenas um carregamento de hidrogênio de 10 minutos.

	<b>TiCP03</b>	<b>TiCP06</b>	<b>TiCP15</b>
<b>10 mA/cm<sup>2</sup></b>	-0,721	-0,924	-1,19
<b>20 mA/cm<sup>2</sup></b>	-0,873	-0,824	-1,13
<b>30 mA/cm<sup>2</sup></b>	-0,793	-0,987	-1,33
<b>40 mA/cm<sup>2</sup></b>	-0,791	-0,907	-1,33

Analisando a tabela 3, foi possível observar que os carregamentos de hidrogênio, independente da densidade de corrente aplicada, deslocaram o potencial do sistema para valores mais negativos com o aumento da espessura da camada de oxido sobre a superfície do material, ou seja, o eletrodo TiCP15 foi o eletrodo que apresentou um maior deslocamento no valor do potencial no sentido negativo. Para melhor entendimento, os valores da tabela 3, foram plotados em um gráfico apresentado na figura 38.

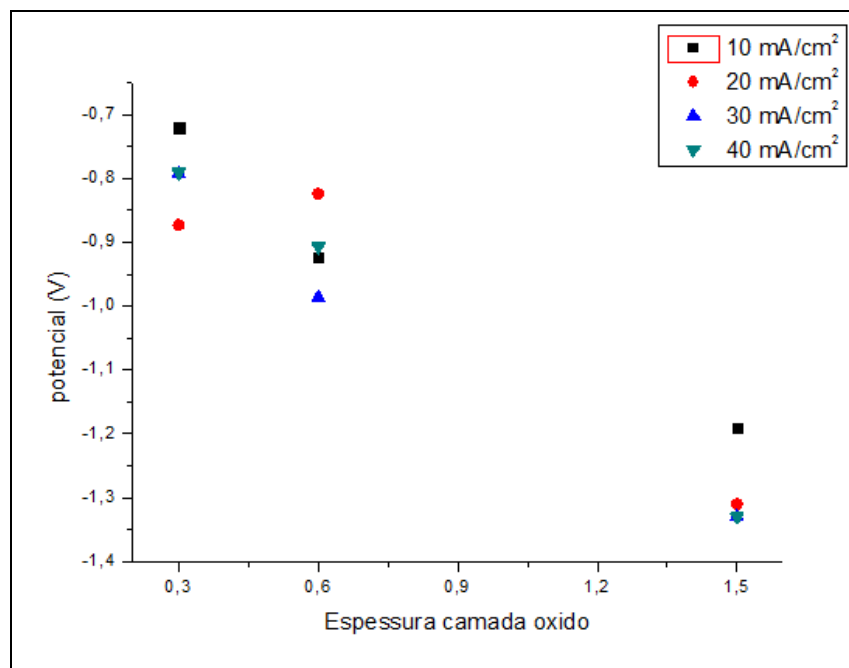


Figura 38 - Medidas de potencial variando a espessura da camada de óxido sobre a superfície do material, ou seja, eletrodos TiCP03, TiCP06 e TiCP15.

Pela análise do gráfico da figura 38, pode-se observar o decaimento dos valores de potencial com o aumento na espessura e da densidade de corrente, ou seja, o eletrodo com a camada de óxido mais espessa foi o que deslocou o valor de potencial para mais negativo após o primeiro carregamento de hidrogênio.

Esta variação nos valores dos coeficientes de reversibilidade dos gráficos de reversibilidade de todos estes sistemas realizados está associada a efeitos ocasionados no material devido à interações com hidrogênio. De forma resumida, os efeitos que provocam esta variação e também a variação de potencial do eletrodo de titânio submetido aos suscetíveis ciclos de carregamento de hidrogênio podem estar relacionados a:

- Possível formação de uma nova espécie na superfície. Segundo dados encontrados na literatura uma das substâncias mais prováveis a ser formada na superfície do Titânio nas condições experimentais é hidreto de titânio ( $TiH_x$ ) [YAN *et al.*, 2006]. Com a formação do hidreto tem-se a ligação M – H, o que provoca uma redução nos valores de  $\Delta G$  deslocando assim o potencial do sistema para valores mais positivos, o que já foi discutido anteriormente e que pôde ser observado na realização dos experimentos.

- Alterações das propriedades do filme formado na superfície. O hidrogênio pode alterar as propriedades eletroquímicas do óxido de titânio, além das variações da morfologia do mesmo. O que justificaria o fato de, em todos os experimentos, ter ocorrido inicialmente um deslocamento do potencial para valores mais negativos primeiros ciclos de carregamento de hidrogênio, com posterior deslocamento para valores mais positivos.
- Modificações das propriedades da estrutura cristalina. O H<sub>2</sub> absorvido na estrutura do eletrodo de titânio pode gerar tensões internas, além de outros tipos de interação com a matriz metálica, provocando alterações no valor do OCP. Para comprovação desta hipótese, serão necessários testes adicionais que ficam como principal sugestão de um trabalho futuro.

## 6.5 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

### 6.5.1 Interação titânio-hidrogênio

Durante a realização dos experimentos de carregamento de hidrogênio nas diferentes densidades de correntes aplicadas e para os diferentes eletrodos utilizados neste trabalho, foi possível observar uma mudança de cor na região que era exposta aos carregamentos de hidrogênio, como pode ser visto na figura 39. Para verificação desta mudança na cor do material, foram realizados ensaios de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e utilização de Sistema de Energia Dispersiva (EDS). Os resultados destes ensaios serão apresentados a seguir. Estes ensaios foram realizados para o eletrodo TiSC com carregamento de hidrogênio de 30 minutos e densidade de corrente de 40 mA/cm<sup>2</sup>.

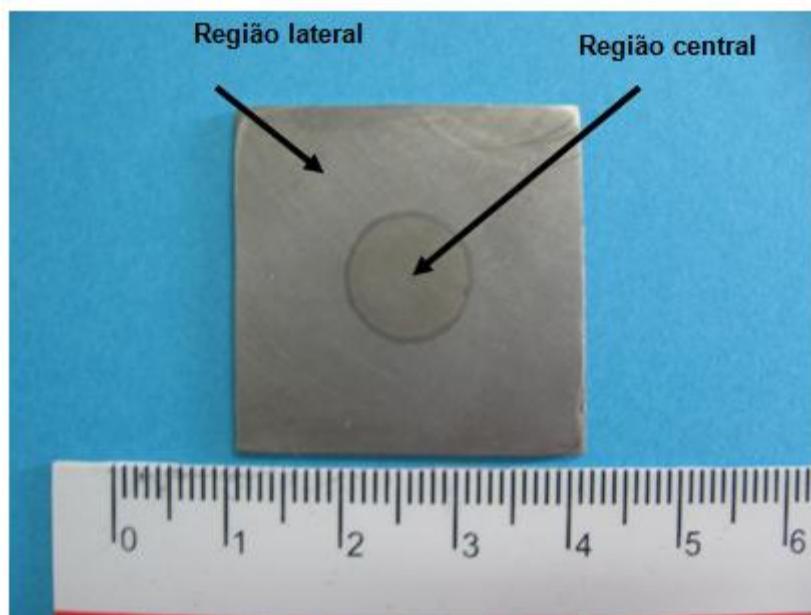


Figura 39 - Chapa de Titânio, utilizada nos ensaios de carregamentos de hidrogênio.

#### 6.5.1.1 *Análise por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)*

Para verificação da alteração de cor na superfície do material, o eletrodo de Titânio, que foi submetido à geração de hidrogênio, foi conduzido a utilização da técnica de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A superfície do eletrodo foi submetida à análise antes e depois de experimento de carregamento de hidrogênio com tempo de polarização galvanostática de 30 min. O espectro completo obtido durante ensaio de XPS está apresentado na Figura 40.

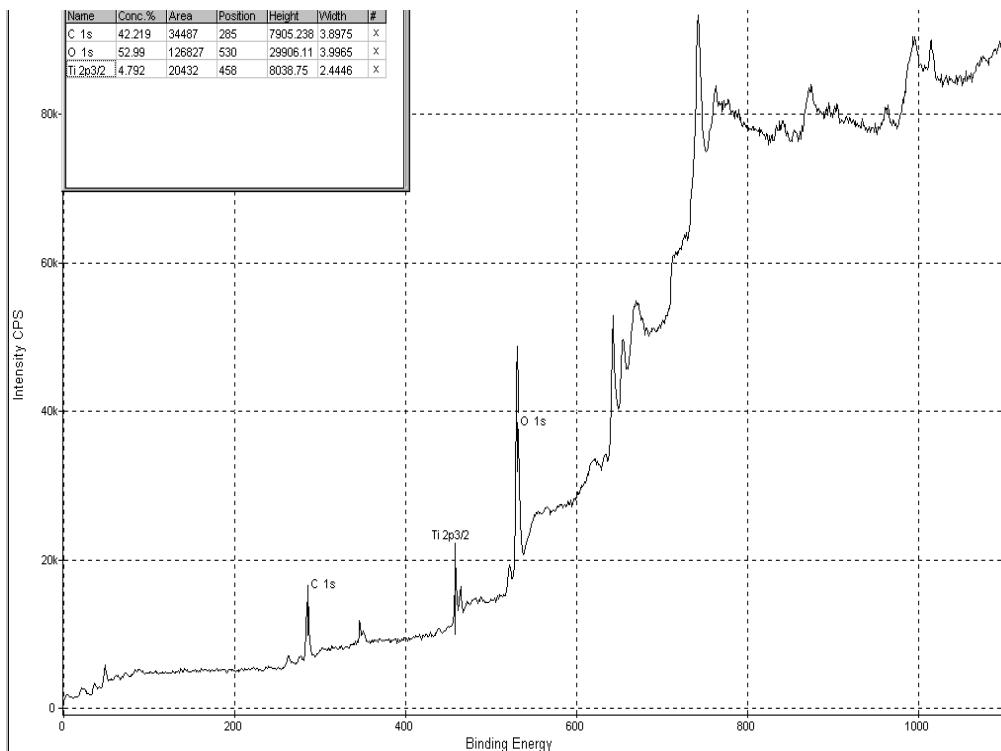


Figura 40 - O espectro de XPS do eletrodo de titânio.

Como pode ser visto na Figura 40, os principais elementos químicos encontrados na superfície do eletrodo são titânio, oxigênio e carbono. A presença do último elemento no espectro de XPS está relacionado com a contaminação natural da superfície da amostra. Também, na superfície metálica foi encontrado sódio (Na) em pequena quantidade. A presença do Na pode estar relacionada ao eletrólito utilizado durante testes de geração de hidrogênio.

Segundo dados da literatura, a energia do pico de  $TiH_x$  é de 454eV [HANDBOOK OF XPS, 1992]. Para melhor visualização desta faixa de energia, a região do espectro próximo ao 454eV está apresentada na Figura 41.

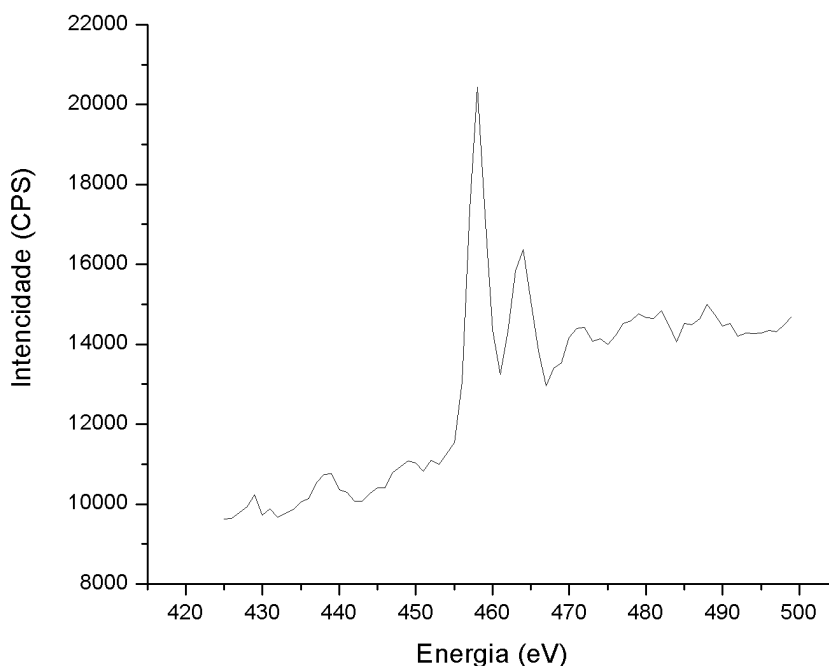


Figura 41- Parte do espectro de XPs para a superfície do óxido de Titânio presente após o primeiro ciclo de carregamento de hidrogênio utilizando 40 mA/cm<sup>2</sup> e com 30 minutos de duração em solução de NaOH 01M.

Como pode ser observado na Figura 41, não foi possível identificar nenhum pico adicional com a energia de 454eV. Já o dubleto que aparece no espectro apresentado se refere à configuração eletrônica do titânio ligado com o oxigênio (filme de óxido de Titânio – TiO<sub>2</sub>). Com isso foi possível concluir que, o óxido de titânio permanece na superfície do material mesmo depois dos ciclos de carregamento de hidrogênio, e que devido a grande quantidade de TiO<sub>2</sub> na superfície do material esta técnica não foi capaz de detectar a presença de ligações do tipo M – H.

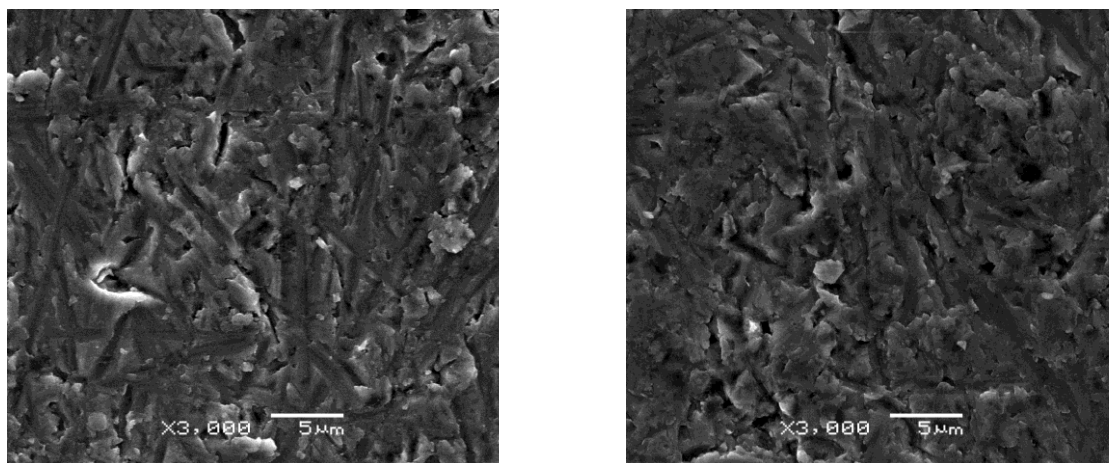
#### 6.5.1.2 *Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise de Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS – Energy Dispersion Spectroscopy)*

Foram realizados testes de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise de Espectroscopia por Dispersão em Energia(EDS - *Energy Dispersion Spectroscopy*) da superfície do eletrodo de titânio sendo estudada a região central,



que sofreu ação do hidrogênio, e a região lateral, onde não houve contato com o eletrólito. As posições das respectivas regiões estão ilustradas na figura 39.

Nas Figuras 42 (a) e (b) estão mostradas micrografias das regiões lateral e central (respectivamente).



(a)

(b)

Figura 42 - As micrografias da região lateral (a) e da região central (b), realizadas com aumento de 3000 vezes.

Como pode ser observado nas micrografias da Figura 42, ambas as superfícies possuem aspecto bastante poroso e sem morfologia definida, que é um aspecto típico do filme de óxido de titânio. Também, são observados sulcos decorrentes ao lixamento.

As regiões, apresentadas nas Figuras 42 (a) e (b), foram analisadas por meio da análise de Espectroscopia por Dispersão em Energia(EDS). Os espectros obtidos estão mostrados nas Figuras 43 e 44.

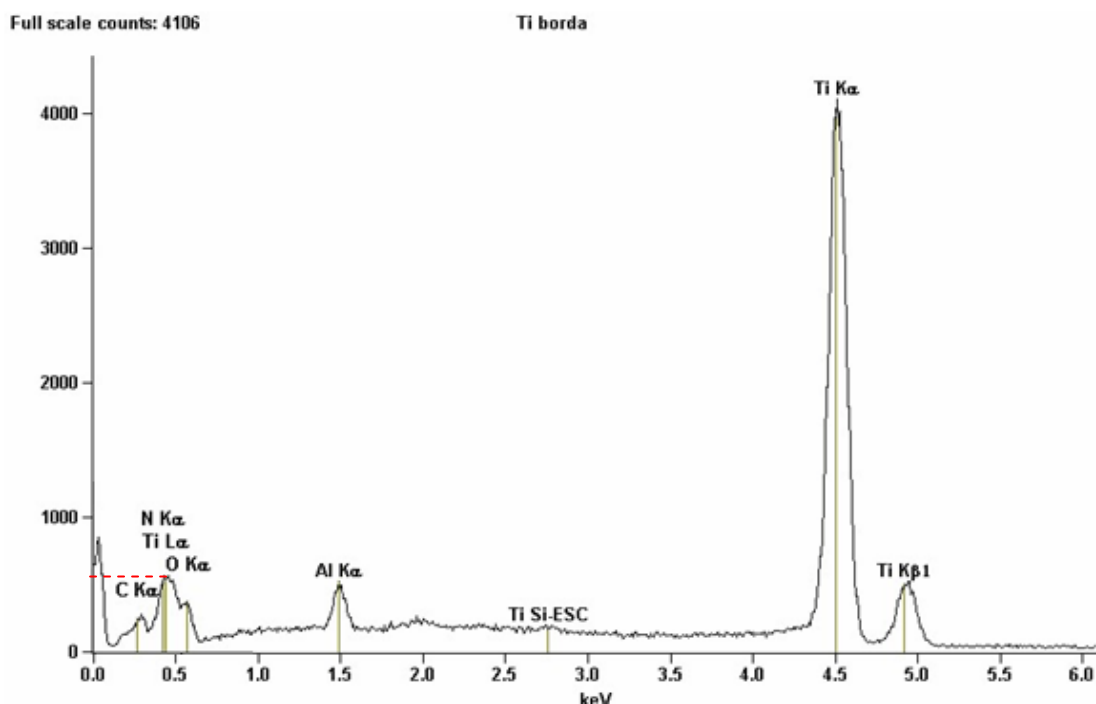


Figura 43 - EDS da região lateral da amostra.

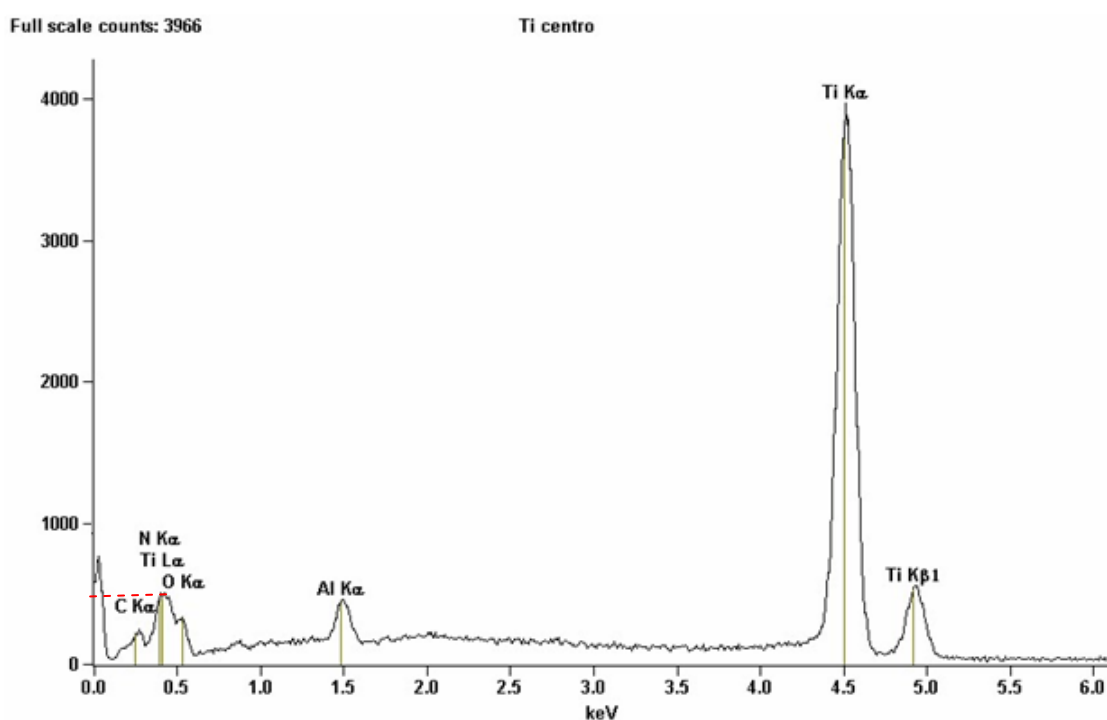


Figura 44- EDS da região central da amostra.

A técnica de EDS para análise de elementos não é uma técnica sensível, mas mesmo assim, comparando os espectros de EDS da Figura 42, 43 e 44 pode

ser concluído que as superfícies em estudo não sofreram nenhuma alteração significativa da composição química. Isto está em boa concordância com o resultado da análise de XPS.

Assim pode ser concluído que:

- Os aspectos morfológicos observados nas micrografias das regiões distintas do eletrodo de trabalho estão bem próximos.
- Não foram observadas diferenças significativas nos espectros de EDS das regiões central e lateral da amostra.

Como pode ser visto, nenhum dos efeitos observados durante ensaios de MEV e EDS explicam a diferença de cor de uma região para outra. O que fica evidente foi que esta diferença de cor não esta relacionada a morfologia do sistema.

## 7 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível observar a influência do hidrogênio no comportamento eletroquímico do sistema titânio/óxido de titânio quando submetido a carregamentos de hidrogênio em solução de hidróxido de sódio (NaOH) alcançando assim o objetivo principal deste trabalho de pesquisa.

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, ocorreu à variação do potencial. Para o eletrodo TiSC quando se variou o tempo de carregamento de hidrogênio de 10, 20 e 30 minutos foi possível concluir que tempos muito longos de carregamento apresentaram um potencial constante para os últimos ciclos de carregamento, e que o material se mostrou sensível ao hidrogênio já nos primeiros carregamentos de 10 minutos onde o potencial se deslocava para valores mais positivos indicando a interação do hidrogênio com o titânio.

Também foi possível observar que, de todos os experimentos realizados, o experimento utilizando o eletrodo TiSC com carregamentos de 30 minutos e densidade de corrente de  $40 \text{ mA/cm}^2$  foi o que teve o maior tempo de geração de hidrogênio no meio, com o total de 5 ciclos, foram 150 minutos de carregamento de hidrogênio, isto provocou possivelmente um efeito cumulativo causado pelo hidrogênio, efeito este que manteve o potencial do sistema praticamente constante a partir do terceiro ciclo de carregamento.

Em relação a influência da camada de óxido crescida potenciodinamicamente sobre o material, pode-se observar que os eletrodos se comportaram de maneiras diferentes, onde o TiCP03 apresenta um decaimento nos valores de potencial nos primeiros ciclos de carregamento, e que depois do terceiro ciclo o potencial volta a subir, isso pode ter indicado que a composição do óxido sobre a superfície do metal possui sítios capazes de armazenar hidrogênio antes de ele interagir com o metal e assim que esta interação se apresenta há uma resposta do potencial tendendo a valores mais positivo. Para o eletrodo TiCP06 não houve a redução do potencial, e para o eletrodo de TiCP15 esta redução se observa apenas no primeiro ciclo de carregamento. Este comportamento para os eletrodos TiCP03, TiCP06 e TiCP15 mostrou que existe uma diferença entre os filmes de óxido formado sobre a

superfície do metal, diferença esta que pode estar relacionada a composição de cada camada.

A variação das densidades de corrente de 10, 20, 30 e 40 mA/cm<sup>2</sup> foi realizada a fim de testar a sensibilidade de cada material para correntes mais baixas, e com isso pode-se concluir que todos os materiais apresentaram variações de potencial, em todas as densidades de correntes aplicadas. O que confirma que, mesmo para a menor densidade de corrente, 10 mA/cm<sup>2</sup>, o material apresenta resposta importante na presença de hidrogênio.

A realização do teste de reversibilidade nos permitiu avaliar o comportamento do sistema quando este não estava mais sob influência do hidrogênio, após o primeiro ciclo de carregamento de hidrogênio. Em todos os experimentos, para 10, 20, 30 e 40 mA/cm<sup>2</sup> de densidade de corrente e para os eletrodos TiSC, TiCP03, TiCP06 e TiCP15 o sistema retornou, foi possível identificar a influência direta da espessura da camada de óxido nas respostas obtidas. Quanto maior a camada de óxido originada na superfície do eletrodo, mais reversível se tornou o sistema.

Os ensaios de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e Microscopia eletrônica de varredura mostraram que a variação da coloração do eletrodo quando exposto a carregamentos de hidrogênio não está relacionada com a redução na camada de óxido TiO<sub>2</sub>, e que possivelmente está envolvida com a formação de uma espécie nova na superfície do metal (Ex.: hidreto de titânio), ou com alterações das propriedades do filme de óxido formado.

Os testes preliminares mostram o potencial de utilização do titânio como elemento de medição de fluxo de hidrogênio dos sensores, e que este sensor proposto poderá superar as limitações demonstradas pelos outros sensores, com maior sensibilidade, menor tempo de resposta e ainda de mais fácil construção.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar os efeitos causados pelo Hidrogênio na camada de óxido de titânio
- Realizar ensaios que permitam observar a estrutura da camada de óxido de titânio antes e após os carregamentos.
- Estudar os limites de utilização de eletrodo de titânio (efeito cumulativo), ou seja, as condições de carregamento onde a variação do potencial do material é linearmente proporcional à quantidade de hidrogênio absorvido.
- Realizar ensaios com a utilização da célula eletroquímica de Devanathan e Stachursky. O uso desta técnica permite quantificar hidrogênio gerado e hidrogênio permeado e relacionar estas quantias com o potencial do eletrodo de titânio. Isto também vai permitir estudar a sensibilidade do Ti ao hidrogênio.

## REFERÊNCIAS

- ALEIXO, L. M. "Voltametria: conceitos e técnicas". 2003 Disponível em:[http://www.chemkeys.com/bra/ag/tda\\_8/vcet\\_14/vcet\\_14.htm](http://www.chemkeys.com/bra/ag/tda_8/vcet_14/vcet_14.htm). Acesso em 04 junho 2006.
- APPLEBY, A.J. Corrosion in low and high temperature fuel cells – An overview, **Corrosion**, v. 43, n. 7, p. 398-408. 1987.
- ASM HANDBOOK. Corrosion. 9 ed. **ASM International**, v. 13, 1992.
- ASM HANDBOOK. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. **ASM International**, v. 13A, 2003.
- ASM HANDBOOK. Metallography and microstructures. 5<sup>a</sup> ed. **ASM International**, v. 9, 1990.
- ASSIS, K. S.; SOUSA, F. V. V.; MIRANDA, M.; MATTOS, I. C. P. M.; VIVER, V. e MATTOS, O. R. Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel. **Corrosion Science** v. 59, p. 71-80, 2012.
- BAPTISTA, W.; CORRÊA, L. A. e FERREIRA, L. A. Wet H<sub>2</sub>S and CN<sup>-</sup> corrosion control through on-site polysulfide generation. **NACE–BRAZIL CORROSION/99**, p. 257-270. 1999a.
- BAPTISTA, W.; CORRÊA, L. A.; FERREIRA, L. A.; GUEDES, F. M. F. Improved method for determination of free cyanide amounts present in waste waters. **NACE–BRAZIL CORROSION/99**, p. 271-280. 1999b.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**. Singapore: John Wiley & Sons, 1980.
- BERKOWITZ, B.J. e HOROWITZ, H.H. The role of H<sub>2</sub>S in the corrosion and hydrogen embrittlement of steel, **J. Electrochemical Soc.**, v. 129, n. 3, p. 468-474. 1982.
- BERMAN, D.A.; AGARWALA, V.S. The barnacle electrode method to determine diffusible hydrogen in steels, In. Hydrogen embrittlement: Prevention and control, ASTM STP 962, **American Soc. For Testing and Materials**, p. 98-104. 1968.
- BERMAN, D.A.; DE LUCCIA, J.J. e MANSFELD, F. Barnacle electrode: New tool for measuring hydrogen in the high strenght steels, **Metal Progress**, p. 58-61. 1979.
- BRANDOLIN, G. **Avaliação da Difusividade e Permeabilidade do Hidrogênio em Diafragmas Confeccionados em Ligas 625**. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

BRASS, A.M.; CHANFREAU, A. Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in nickel. **Acta mater.** v.44, n.9, p 3823-3831, 1996.

CHENG, Y.F. e DU, Y.L. Design of an electrochemical probe for monitoring susceptibility of steel in pickling to hydrogen-induced cracking, **Corrosion**, v. 49, n. 9, p. 776-781. 1993.

CONWAY, B. E.; JERKIEWICZ, G. Relation of energies H and Pt coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H<sub>2</sub> evolution kinetics. **Electrochimica Acta.** V. 45, p. 4075–4083, 2000.

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.

CORRTEC. **Levantamento e avaliação da utilização de sondas de hidrogênio em plantas de processo**, 1<sup>o</sup> Relatório Parcial – PD12, REPLAN, DEPIN/DIEQ/NUTEQ. 1991.

COTTERILL, P. The hydrogen embrittlement of metals. **Progress in Materials Science**, v. 9, n. 4, p. 205-250, 1961.

COTTON, F.A. e WILKISON, G. **Química inorgânica.** Livros Técnicos e Científicos, 1978.

EHMKE, E. F. Polysulfide stops FCCU corrosion. **Hydrocarbon Processing**, p. 149-155. jul./1981

ELBOUJDAINI, M.; SASTRI, V.S. e REVIE, R.W. Field measurement of hydrogen in sour gas pipelines, **Corrosion**, v. 50, n. 8, p. 636-640. 1994.

FINK, J. k. Cp: 6 Corrosion Inhibitors. **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids.** p. 217-252, 2012.

FONDEUR, F.; MOZHL, T.A. e WILDE, B.E. The effect of palladium on hydrogen absorption and mobility in AISI 4130 Steels, **Corrosion Science**, v. 28, n. 5, p. 461-470. 1983.

FONTANA, M. G. **CORROSION ENGINEERING.** 3th. ed. USA: Mc Graw Hill, 1986.

FRANCESCHINI, A. S. **Avaliação do fenômeno de união de trincas induzidas pelo hidrogênio e sua influência na integridade estrutural de um vaso de pressão.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2011.



FUKATSU, N.; KURITA, N.; YAJIMA, T.; KOIDE, K. e OHASHI, T. Proton conductors of oxide and their application to research into metal-hydrogen systems, **J. Alloys and Compounds**, v. 231, p. 706-712. 1995.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 2003.

GENTIL, V. **Formas de Corrosão**. In: Corrosão. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, p.43-49, 2007.

GREENWOOD, N.N. e EARNSTAN, A. **Chemistry of the elements**. Pergamon Press Ltda, 1984.

HANDBOOK of X ray Photoelectrons Spectroscopy. **Physical Eletronics, Inc.** Minnesota, USA, 1992.

HIRTH, J.P. Theories of hydrogen induced cracking of steel. In: GIBALA R.; HEHEMANN R.F. (Ed) **Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking: A Troiano Festschrift**. ASM International, 1984. p. 29-39.

ITO, M.; SETOYAMA, D.; MATSUNAGA, J.; MUTA, H.; KUROSAKI, K.; UNO, M. e YAMANAKA, S. **Electrical and thermal properties of titanium hydrides**. Journal of Alloys and Compounds, 420, p. 25-28, 2006.

JERKIEWICZ, G. Hydrogen sorption at/in electrodes. **Progress in Surface Science**. V. 57, n. 2, p. 137-186, 1998.

**JOHNSON, H. H. Keynote lecture: Overview on Hydrogen degradation phenomena. Hydrogen embrittlement and Stress corrosion cracking.** Edited by R. Gibala and R. F. Hehemann. p 3-27. Ohio, 1984.

JONES, D.A. **Principles and prevention of corrosion**, Maxwell Macmillan International Editions, 1992

KELLY, E.J. "Electrochemical behaviour of titanium" -in Bockris, J.O.M, Modern Aspects of Electrochemistry, **Plenum Press**, vol 14, cap 5, NY,1982.

KENNY, E. D.; PAREDES, R. S. C.; LACERDA, L. A.; SICA, Y.C.; SOUZA, G. P. e LÁZARIS, J. Artificial neural network corrosion modeling for metals in an equatorial climate. **Corrosion Science**. v. 51, p. 2266–2278, 2009.

LEE, J.D. **Química inorgânica**. Edgard Blücher Ltda, SP, 1980.

LISBOA, M. B. **A influência de modificações superficiais no aço 1045 formadoras de compostos de Fe-Sn quanto à permeação de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

LUCKEY, H.A. e KUBLI, F. **Titanium alloys in surgical implants**. ASTM – Special technical publication 796, 1981.

LYON, S.B. e FRAY D.J. Detection of hydrogen generated by corrosion reactions using a solid electrolyte probe, **Materials Performance**, p. 23-25. 1984.

MANSFELD, F.; JEANJAQUET, S. e ROE D.K. Barnacle electrode measurement system for hydrogen in steels, **Materials Performance**, p. 35-38, 1982.

MARINO, C. E. B. **Óxidos anódicos de titânio: um estudo do crescimento e estabilidade em meio ácido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 135p, 1997.

MARINO C.E.B. -Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V. - Tese de Doutorado, UFSCAR, 2001.

MARINO, C.E.B., et al. ±On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media. **Corrosion Science**, 43, Issue 8, p. 1465-1476, 2001.

MARINO et al. Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chlorine médium. **Electrochimica Acta** 51, p. 6580-6583, 2006.

MASSALKI, T. **Binary alloy phase diagrams**, 3, 2 ed., ASM International, Ohio,1996.

MAUL, Alexandre Michel. Projeto: Avaliação de sensores bimetálicos para a detecção e medição de hidrogênio permeado através de estruturas metálicas, **Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor petróleo e gás (PRH/ANP/MME/MCT)**, Curitiba. p. 27. 2001.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C. e MAINIER, F. B. Corrosão: Um Exemplo Usual de Fenômeno Químico. **Química Nova** n. 19, 2004.

MERRICK, R.D. An overview of hydrogen damage to steels at low temperatures. **Materials Performance and Design**, v. 28, n. 2, p. 53-55. 1989.

MERRICK, R.D. Refinery experiences with cracking in wet H<sub>2</sub>S environments. **Materials Performance**, v. 27, n. 1, p. 30-36. 1988.

METIKOS-HUKOVIC et al. -The influence of niobium and vanadium on passivity oftitanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials** 24,p.3765-3775, 2003.

NACE. Monitoring internal corrosion in oil and gas production operations with hydrogen probes, **Materials Performance**, v. 23, n. 6, p. 49-56. 1984.

NASCENTE, P. A. A. Ciência de Superfícies: Conceitos Básicos e Técnicas Experimentais. Universidade Federal de São Carlos, SP, 1991.

NISHIMURA, R., TOBA, K. e YAMAKAWA, K. The development of a ceramic sensor for the prediction of hydrogen attack, **Corrosion Science**, v. 38, n. 4, p. 611-621. 1996.

OLIVEIRA, N.T.C. & GUASTALDI, A.C. -Estudos Eletroquímicos de Ligas Ti-Mo de Interesse para Biomateriais. **Corros. Prot. Mater.**, vol. 26 Nº 2, 2007.

PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L.; SOUZA, R. M. F.; PIMENTA, G. S. e MARQUES, L. B. S. Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. **Corrosion Science**, v. 58, p. 1-11, 2012.

PARVATHAVARTHINI, N; SAROJA, S.; DAYAL, R. K. Influence of microstructure on the hydrogen permeability 9%Cr – 1%Mo ferritic steel. **Journal of Nuclear Materials**. n. 264, p. 35-47, 1999.

PORTERO, M. J. M.; ANTON, J. G.; GUIÑÓN, J. L. e GARCÍA, R. L. Pourbaix diagrams for titanium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25 °C. **Corrosion Science**, v. 53, p. 1440-1450. 2011.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

RAYMOND L. Evaluation of hydrogen embrittlement. In: **ASM Metals Handbook: Corrosion**. 9. ed. v. 13. ASM International, 1998.

ROBINSON, M.J. e HUDSON, D.R.J. Measurement of hydrogen concentrations in BS 4360 grade 50D carbon-manganese steel using an electrochemical probe. **British Corrosion Journal**, v. 25, n. 4, p. 279, 1990.

RODRIGUES, J.R.P. **Monitoramento da presença de hidrogênio atômico na superfície de aço carbono através da espectroscopia de impedância eletroquímica**. Tese (Doutorado em Ciências) - Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SCHUTZ, R.W. e THOMAS D.E. Corrosion of titanium and titanium alloys. In: **ASM Metals Handbook: Corrosion**. 9. ed. v. 13. ASM International, 1998.

SERNA, S., MARTINEZ, H., LÓPEZ, S.Y., GONZÁLES-RODRÍGUEZ, J.G., ALBARRÁN, J.L., Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1333 – 1338, Agosto 2002.

SILVA, P.R. **Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 193p, 2002.

SILVA, A.G.S.G. **Estudo do comportamento eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de nióbio (Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 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.

SILVA, C. C.; MIRANDA, H. C.; SANT'ANA, H. B. e FARIAS, J. P. Austenitic and ferritic stainless steel dissimilar weld metal evaluation for the applications as-coating in the petroleum processing equipment. **Materials and Design**. v. 47, p. 1-8, 2013.

SILVA, P.R. **Estudo laboratorial da estabilidade de filmes de sulfeto de ferro visando ao monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido**. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SILVA, P.R. Plano de trabalho: Estudo da influência de propriedades dos filmes de polissulfeto de ferro no comportamento eletroquímico do aço em unidades de craqueamento catalítico de petróleo, **Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor petróleo e gás (PRH/ANP/MME/MCT)**, Curitiba. p. 28. 2000.

SMITH, D.P. **Hydrogen in metals**, Chicago: The University of Chicago Press, 1948  
STRONG, R. C.; MAJESTIC, V. K. e WILHELM, S. M. Basic steps lead to successful FCC corrosion control. **Oil & Gas Journal**, v. 89, n. 39, p. 81-84. 1991.

SUARDI, K.; HAMZAH, E.; OURDJINI, A.; VENKATESH, V. C. Effect of heat treatment on the diffusion coefficient of hydrogen absorption in gama-titanium aluminide. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 185, p. 106-112, 2007.

THOMASON, W.H. Corrosion monitoring with hydrogen probes in the oilfield, **Materials Performance**, v. 23, n. 5, p. 24-29. 1984.

TORRESI, R.M. e DE PAULI, C.P. Voltametric behavior of anodic titanium oxide films close to the hydrogen evolution reaction. **Thin Solis Films**, 162, p. 353-364, 1988.

TORRESI, R.M.; CAMARA, O.R.; DE PAULI, C.P. e GIORDANO, M.C. Hydrogen evolution reaction on anodic titanium oxide films. **Electrochimica Acta**, v.32, n. 9, p. 1291-1301. 1987.

VALENTE, C. R. J. **Crescimento e Reconstrução de Óxidos de Titânio em Meios que Simulam Fluidos Corpóreos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2011.

VALLEJO, W.; QUIÑÓNEZ, C. e GORDILLO G. Estudio del Efecto de la Temperatura de Síntesis Sobre la Morfología y Estructura Cristalina de Películas Delgadas de TiO<sub>2</sub> Preparadas por el Método CVD. **Revista Colombiana de Física**, v.41, n.1, 2009.

VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. Edgard Blücher Ltda, SP, 1973.

VIRTANEN, S.et al. -Special modes of corrosion under physiological and simulatedphysiological conditions. - **Acta Biomaterialia** 4, p.468-476, 2008.

WARREN, D. Hydrogen effects on steel, **Materials Performance**, v. 26, n. 1, p. 38-48. 1987.

WILHELM, S. M.; ABAYARATHNA, D. Inhibition of Hydrogen Absorption by Steels in Wet Hydrogen Sulfide Refinery Environments. **Corrosion**, v.50, n. 2 , p. 152-159. 1994.

WILLIAMS, D. **Concise encyclopedia of medical & dental materials**. 1<sup>st</sup> edition. Pergamon Press, USA, 1990.

YAMAKAWA, K.; TSUBAKINO, H. e YOSHIZAWA. A new electrochemical hydrogen probe, **In. Corrosion monitoring in industrial plants using nondestructive testing and electrochemical methods**, ASTM STP 908, p. 221-236. 1986a.

YAMAKAWA, K.; TSUBAKINO, H. e YOSHIZAWA. Electrochemical monitoring hydrogen in steel exposed in corrosive environment, **In. Conference: Critical issues reducing the corrosion of steels**, Nikko, Japan, 1986b.

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.

YANG, Du e NOWICK, A.S. Galvanic cell measurements on a fast proton conducting complex perovskite electrolyte, **Solid State Ionics**, v. 91, p. 85-91. 1996.

YÉPES, O.; BÁEZ, V. e VERA, J.R. A new concept for hydrogen permeation monitoring, **Corrosion 99**, paper n. 228, NACE INTERNATIONAL. 1999.

ZOPPI, R. A.; MORTEAN, N. H. R. Dióxido de titânio sol-gel: Propriedades e comportamento eletrônico, **Química Nova**, v. 23, n. 6 p. 727 – 732, 2000.

## ANEXOS

**ANEXO A - CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO APÓS CADA CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 10 MA/CM<sup>2</sup> PARA OS ELETRODOS TISC, TICP03, TICP06 E TICP15 RESPECTIVAMENTE.**

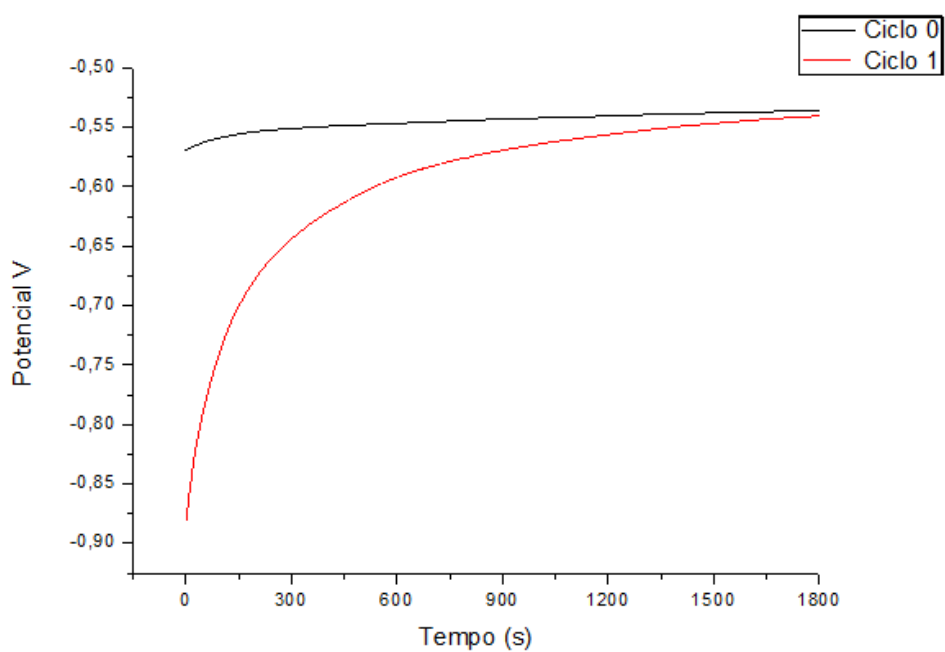


Figura 45 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiSC e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 10 mA/cm<sup>2</sup>.

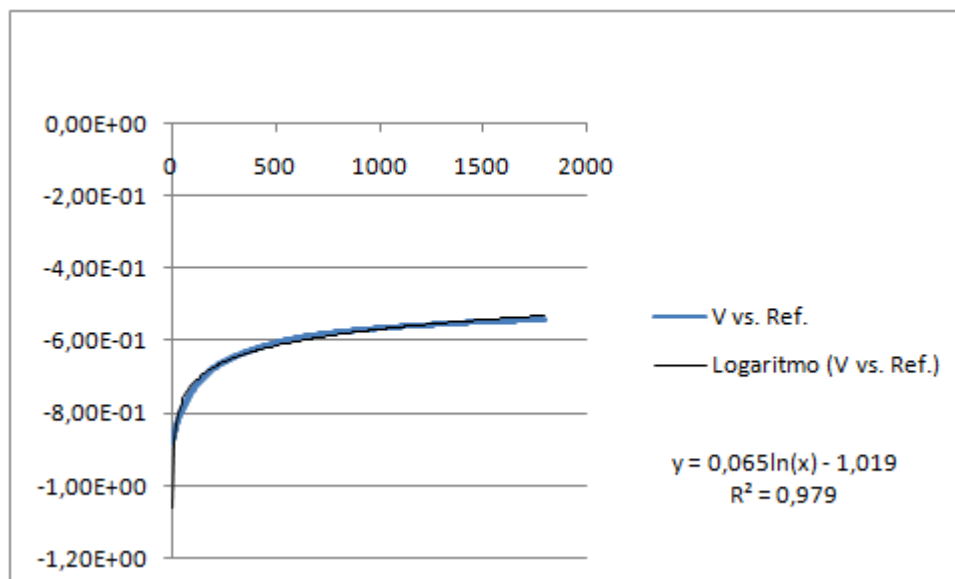


Figura 46 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 45.

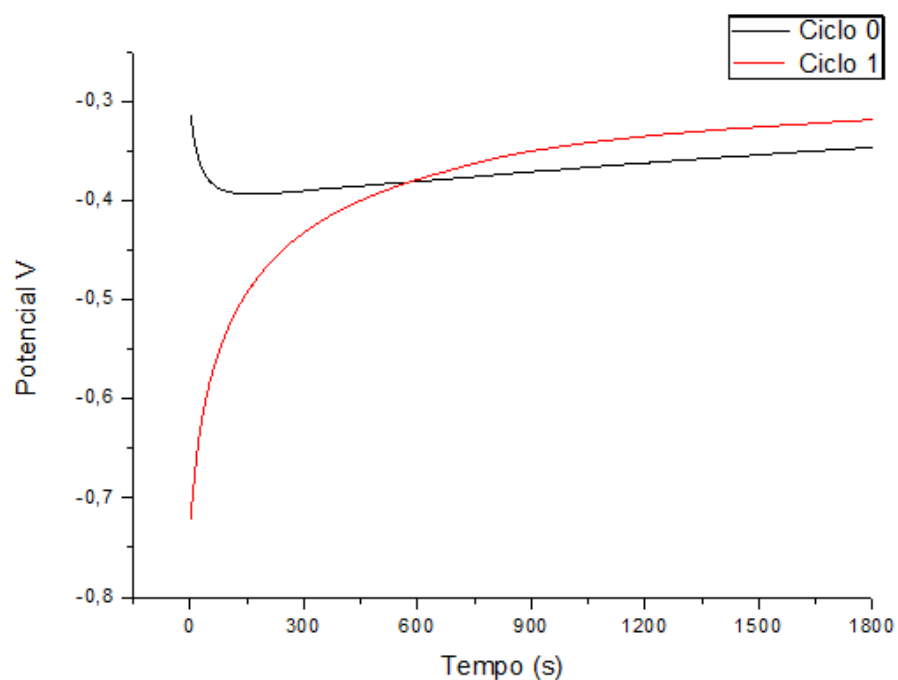


Figura 47 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP03 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

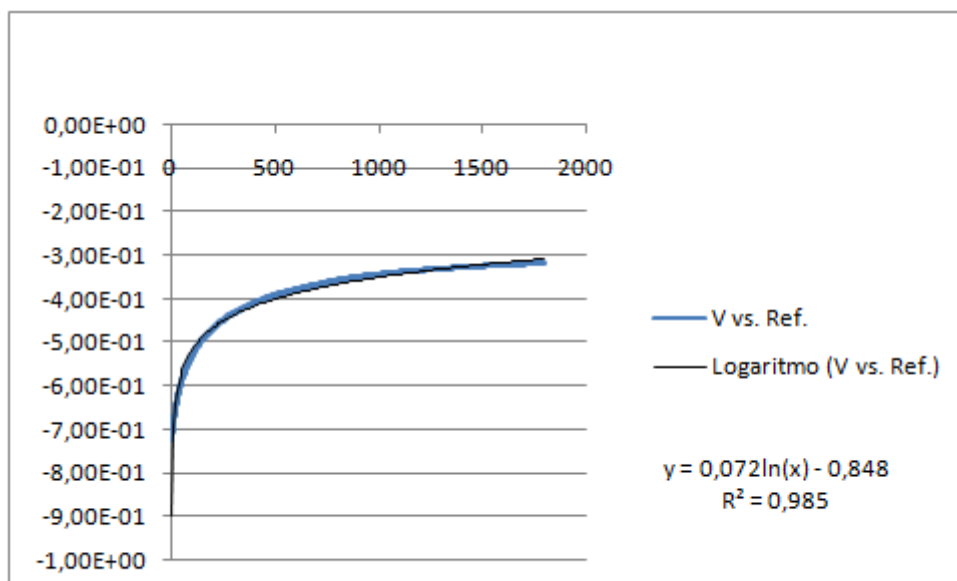


Figura 48 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 47.

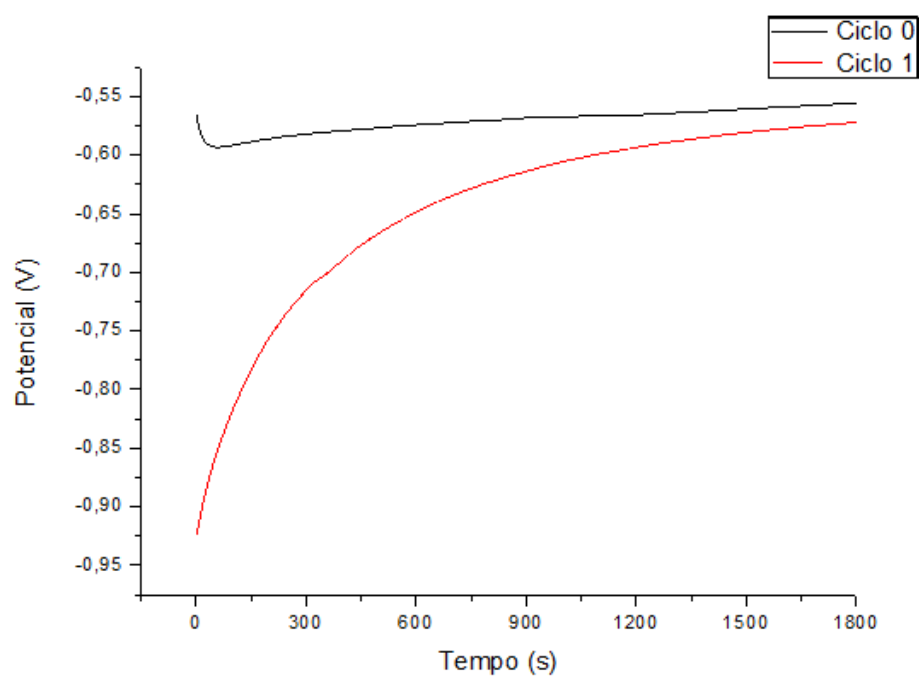


Figura 49 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP06 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de  $10 \text{ mA/cm}^2$ .



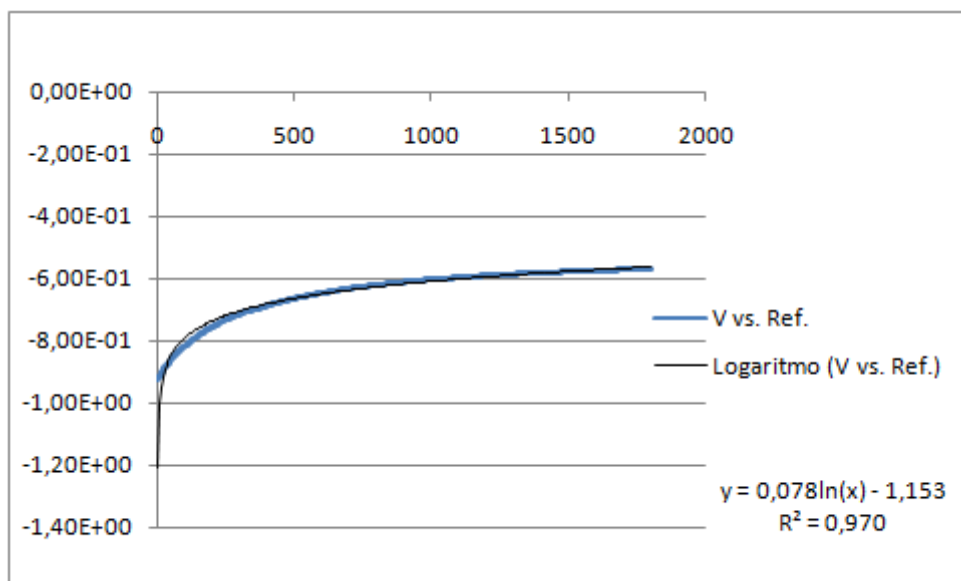


Figura 50 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 49.

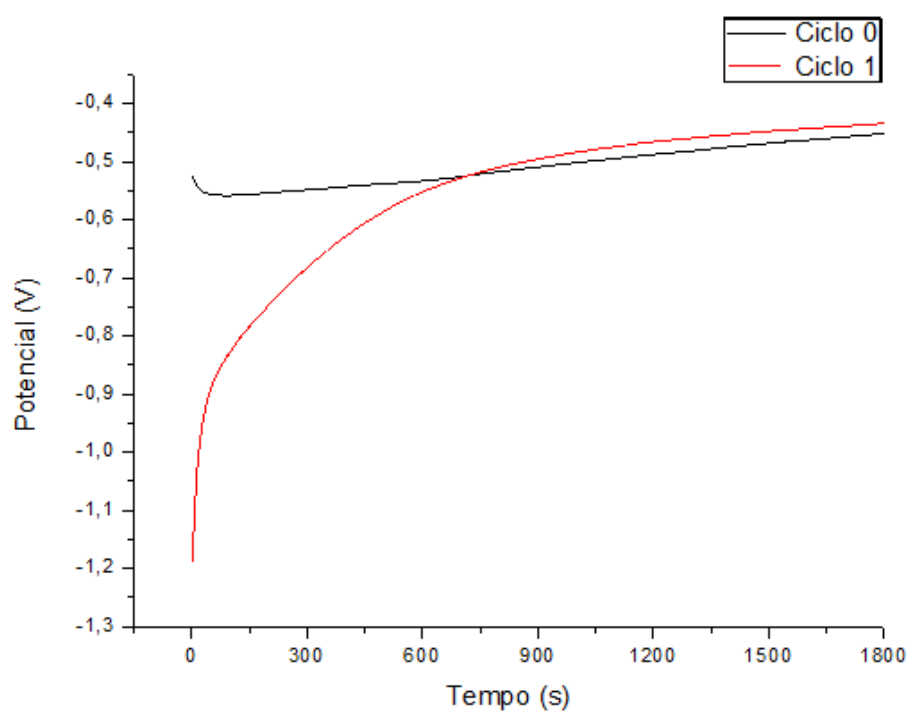


Figura 51 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP15 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

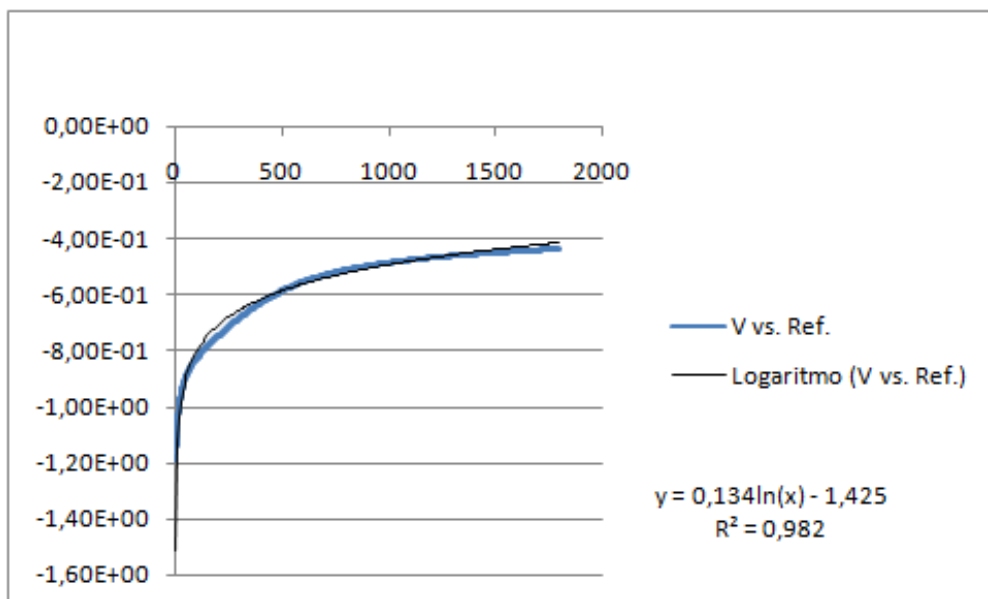


Figura 52 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 51.

**ANEXO B - CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO APÓS CADA CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 20 MA/CM<sup>2</sup> PARA OS ELETRODOS TISC, TICP03, TICP06 E TICP15 RESPECTIVAMENTE.**

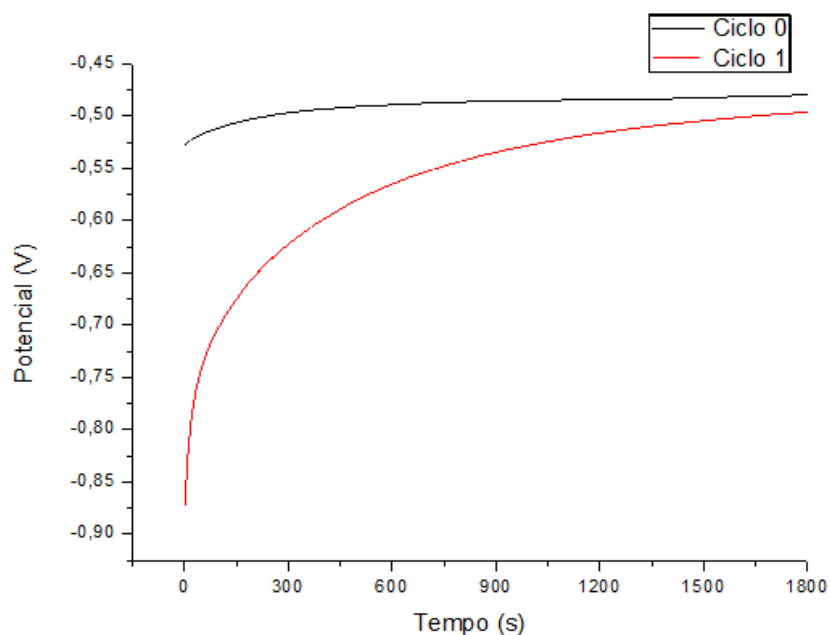


Figura 53 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiSC e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 20 mA/cm<sup>2</sup>.

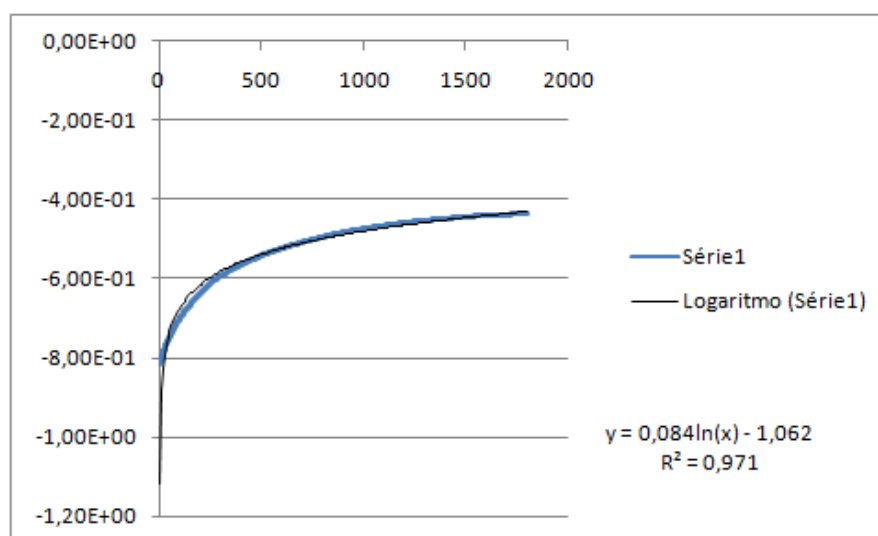


Figura 54 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 53.

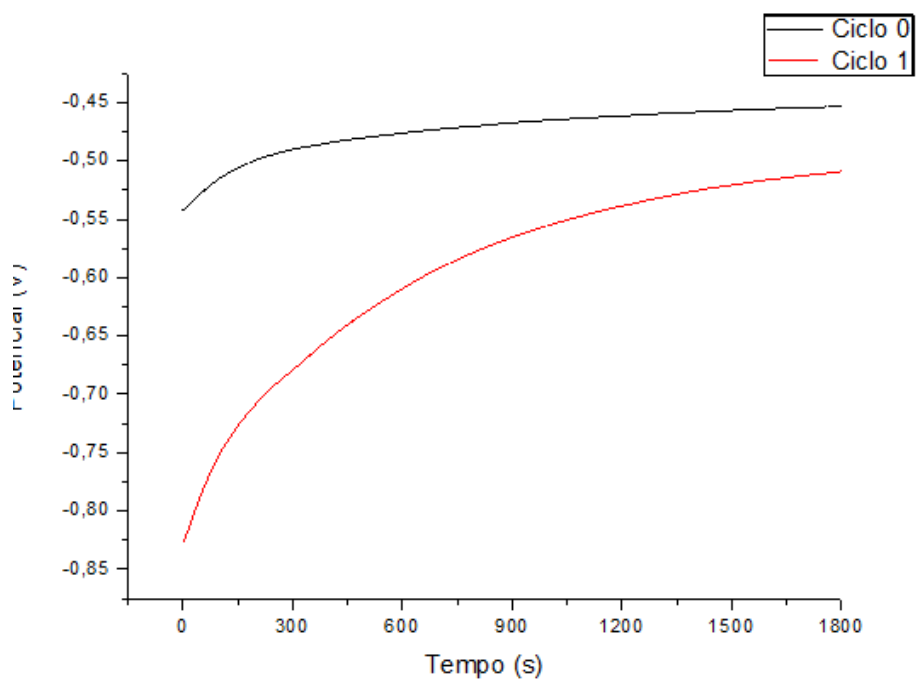


Figura 55 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP03 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de  $20 \text{ mA/cm}^2$ .

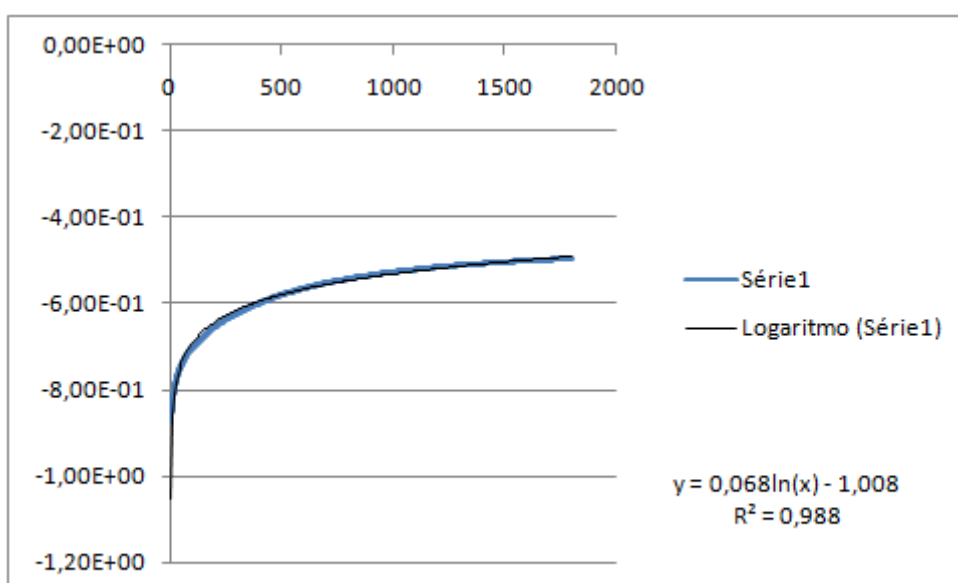


Figura 56 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 55.

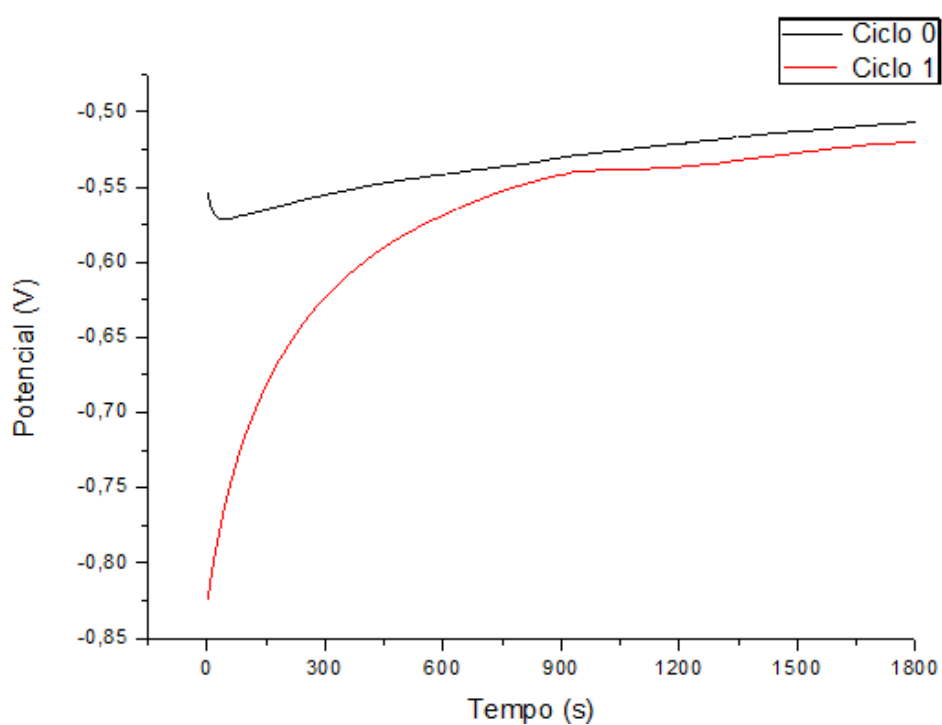


Figura 57 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP06 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de  $20 \text{ mA/cm}^2$ .

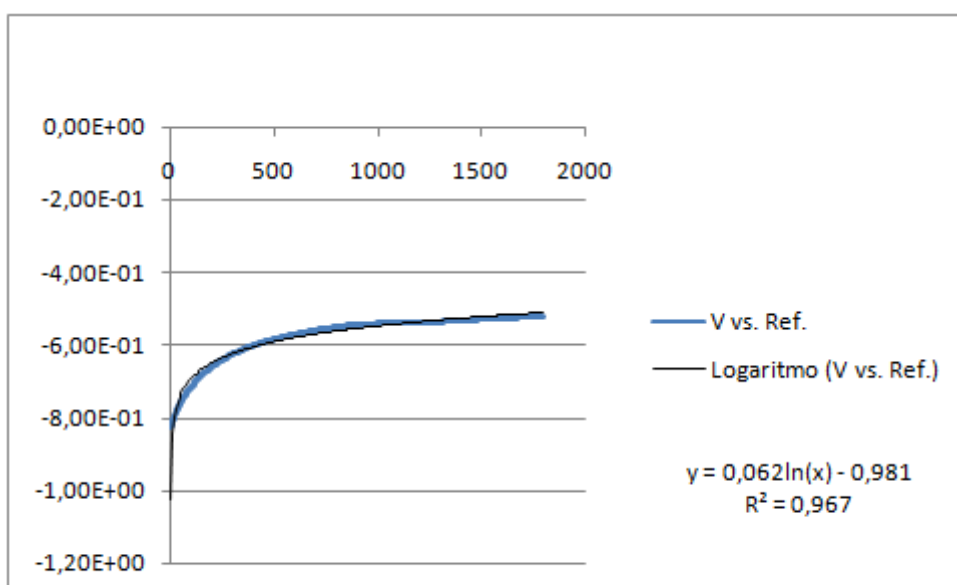


Figura 58 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 57.

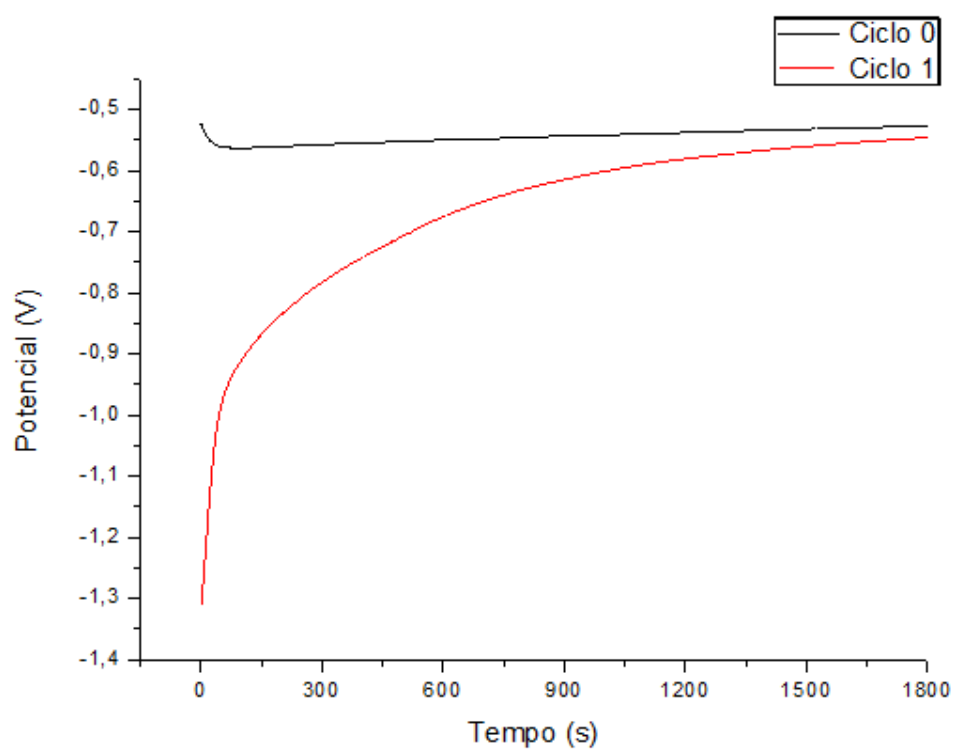


Figura 59 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP15 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de  $20 \text{ mA/cm}^2$ .

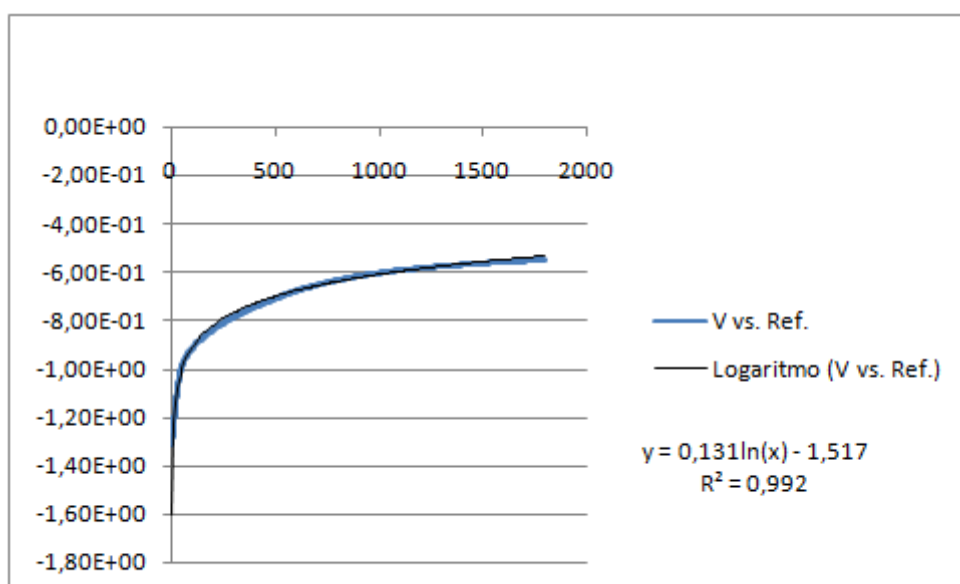


Figura 60 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 59.

**ANEXO C - CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO APÓS CADA CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 30 MA/CM<sup>2</sup> PARA OS ELETRODOS TISC, TICP03, TICP06 E TICP15 RESPECTIVAMENTE.**

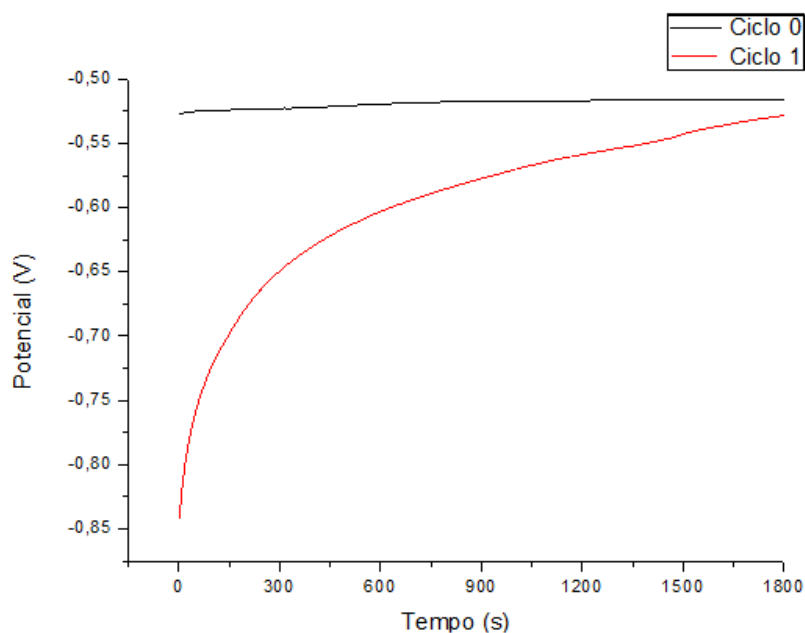


Figura 61 - Primeira Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiSC e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 30 mA/cm<sup>2</sup>.

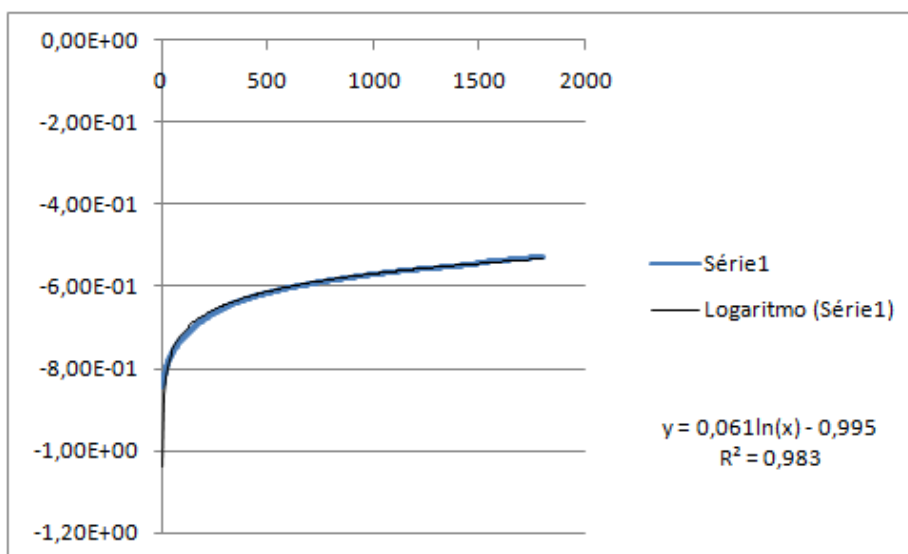


Figura 62 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 61.

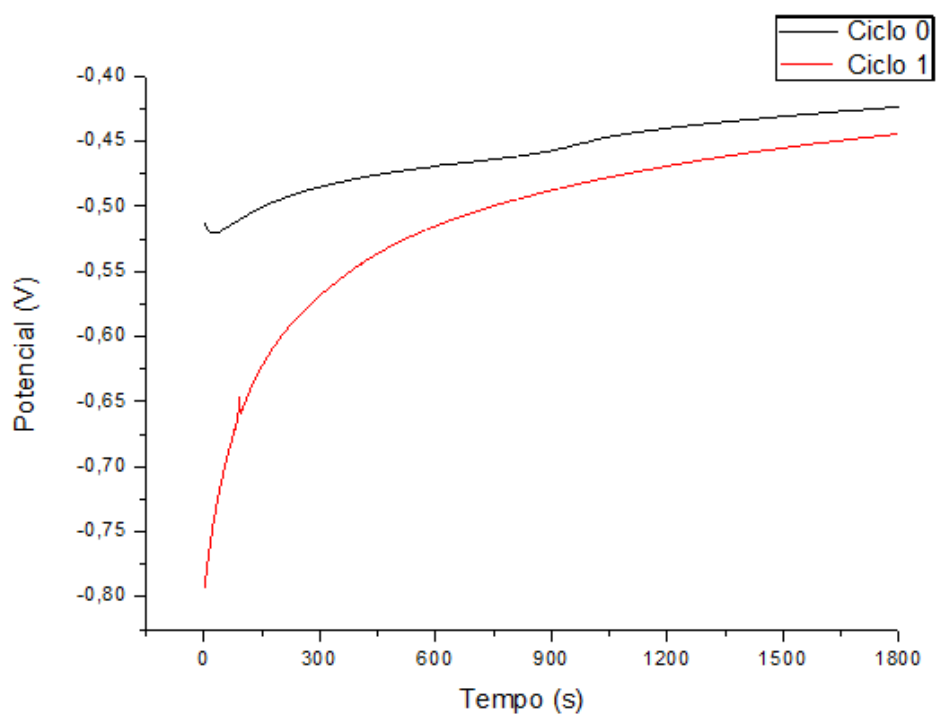


Figura 63 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP03 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de  $30 \text{ mA/cm}^2$ .

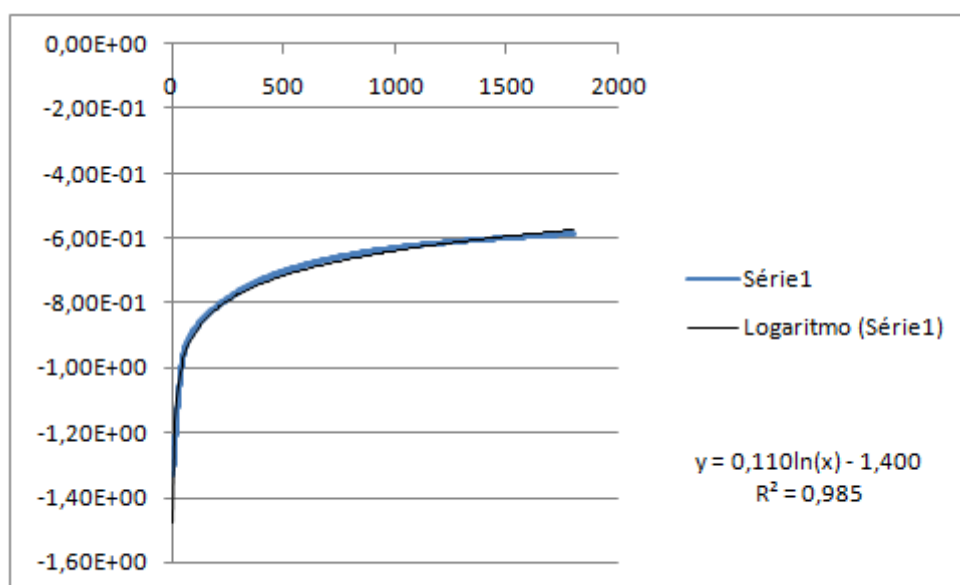


Figura 64 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 63.



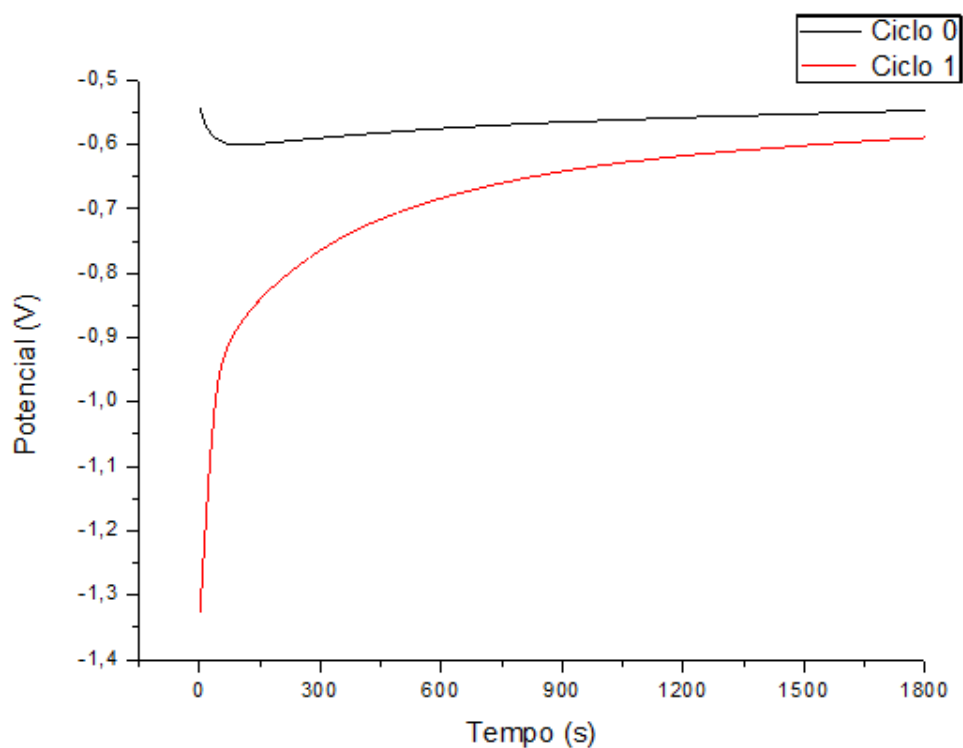


Figura 65 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP06 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de  $30 \text{ mA/cm}^2$ .

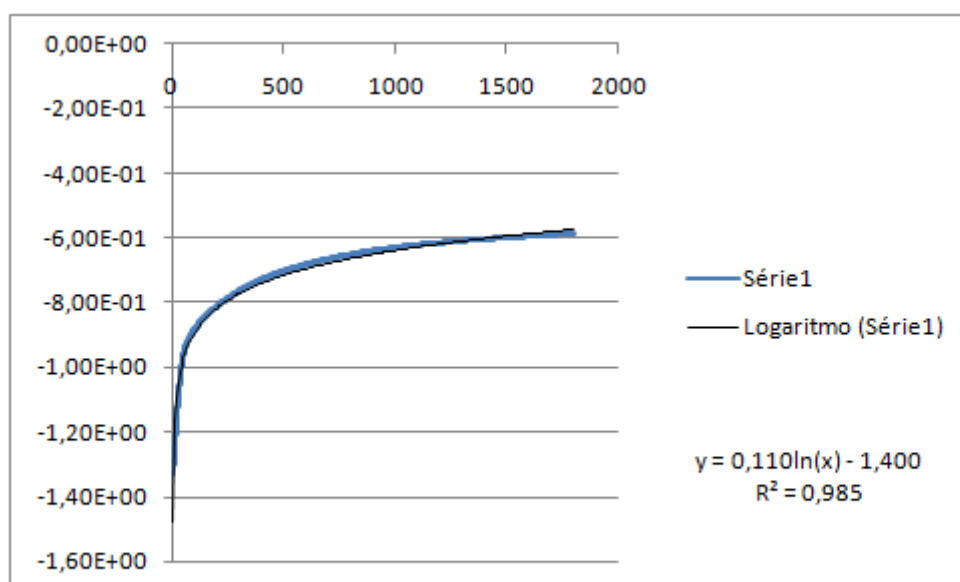


Figura 66 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 65.

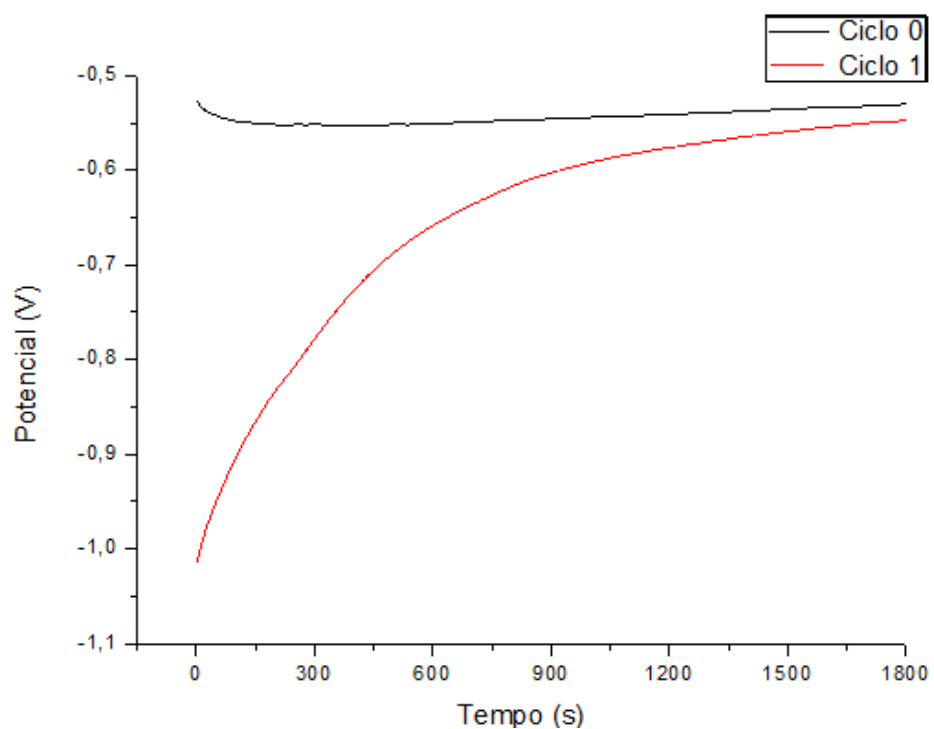


Figura 67 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiC15 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de  $30 \text{ mA/cm}^2$ .

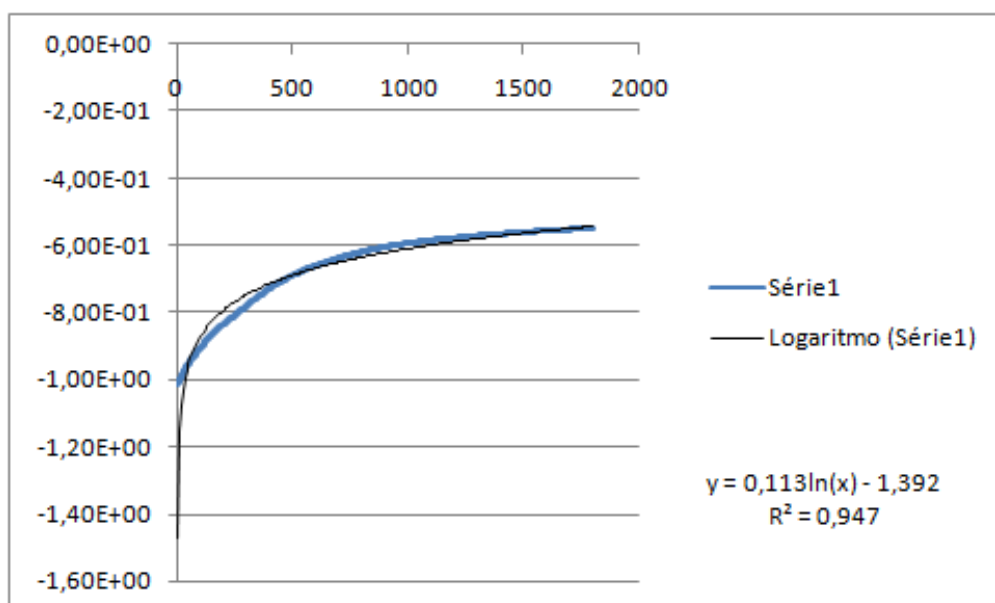


Figura 68 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 67.

**ANEXO D - CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO APÓS CADA CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 40 MA/CM<sup>2</sup> PARA OS ELETRODOS TISC, TICP03ICP06 E TICP15 RESPECTIVAMENTE.**

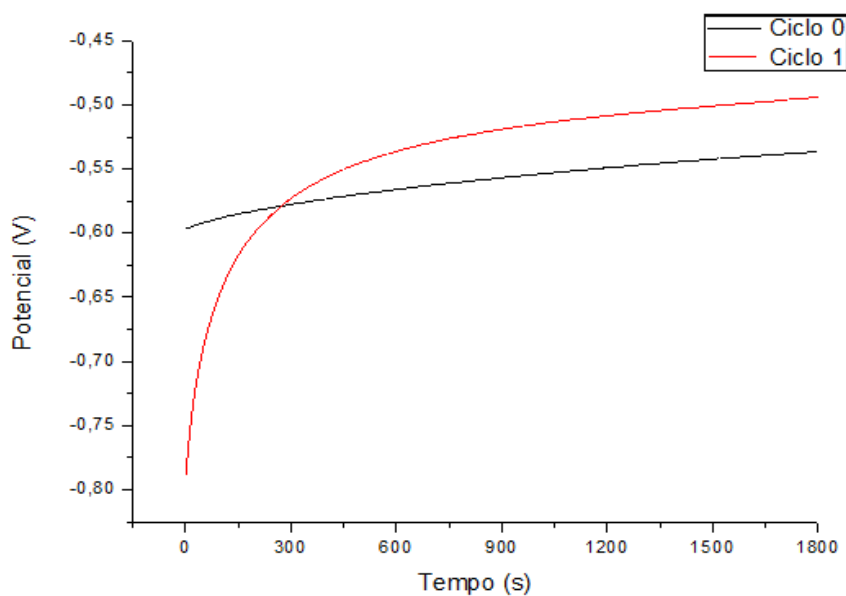


Figura 69 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiSC e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup>.

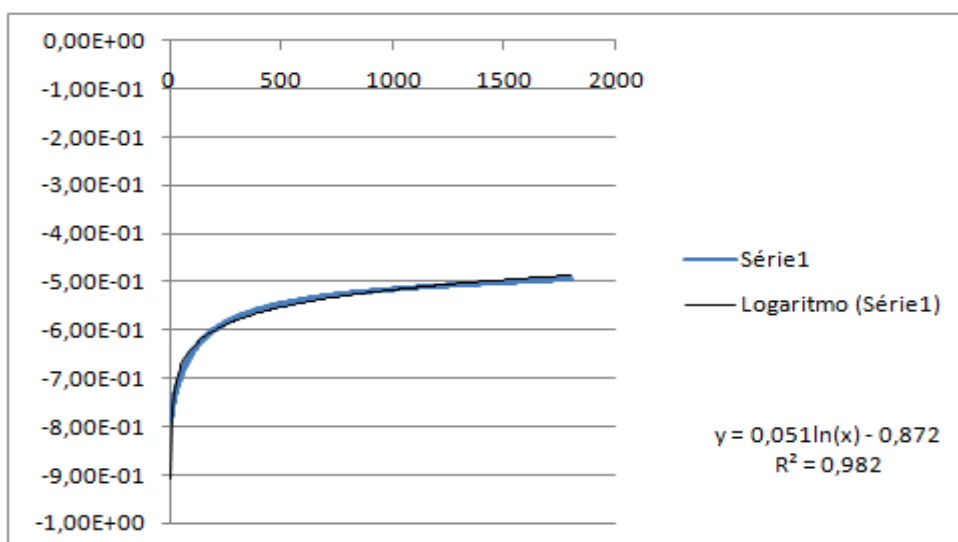


Figura 70 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 69.

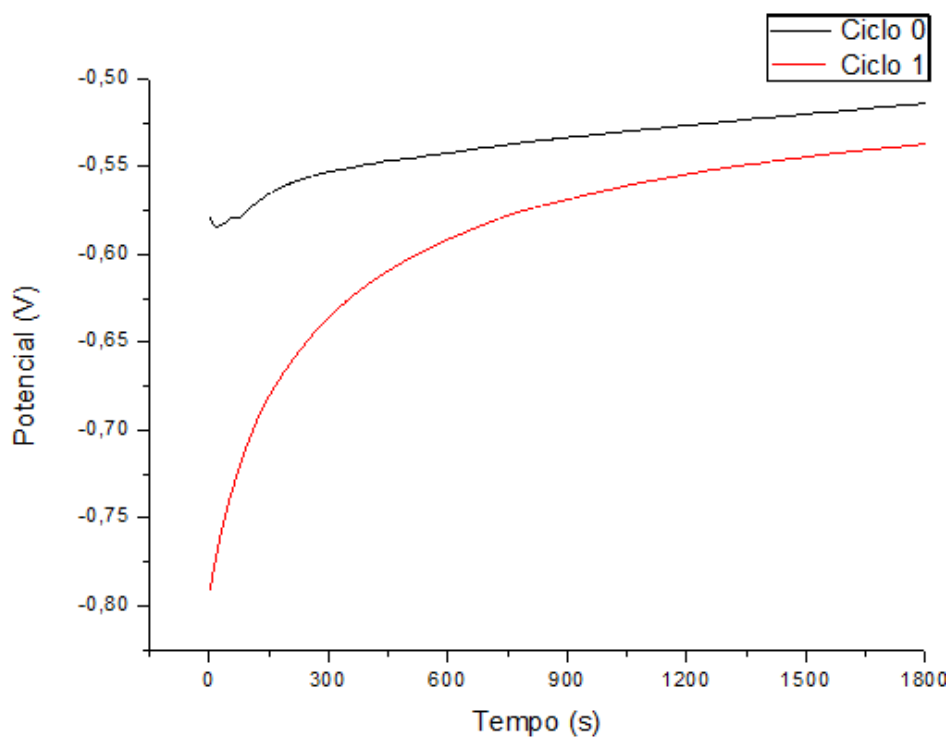


Figura 71 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP03 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$ .

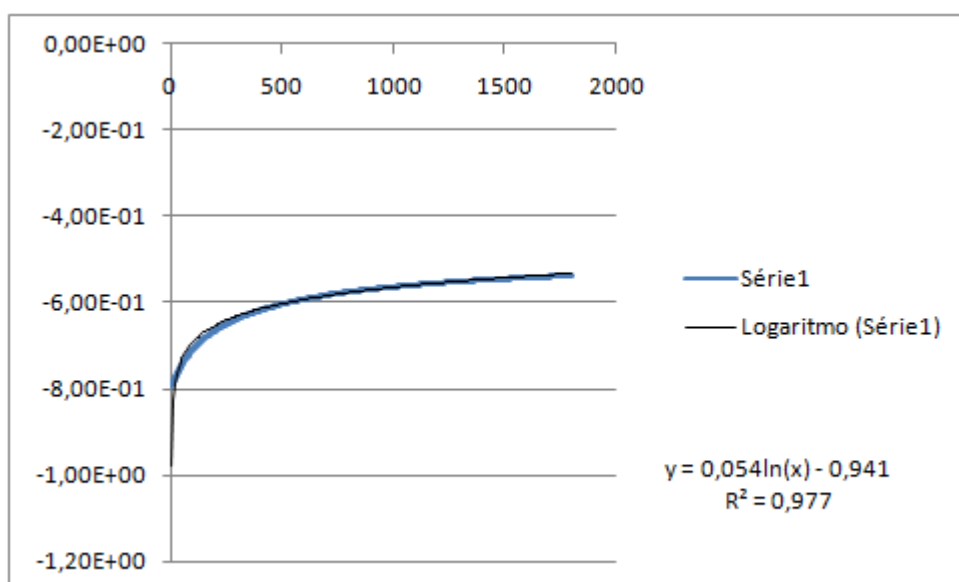


Figura 72 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 71.

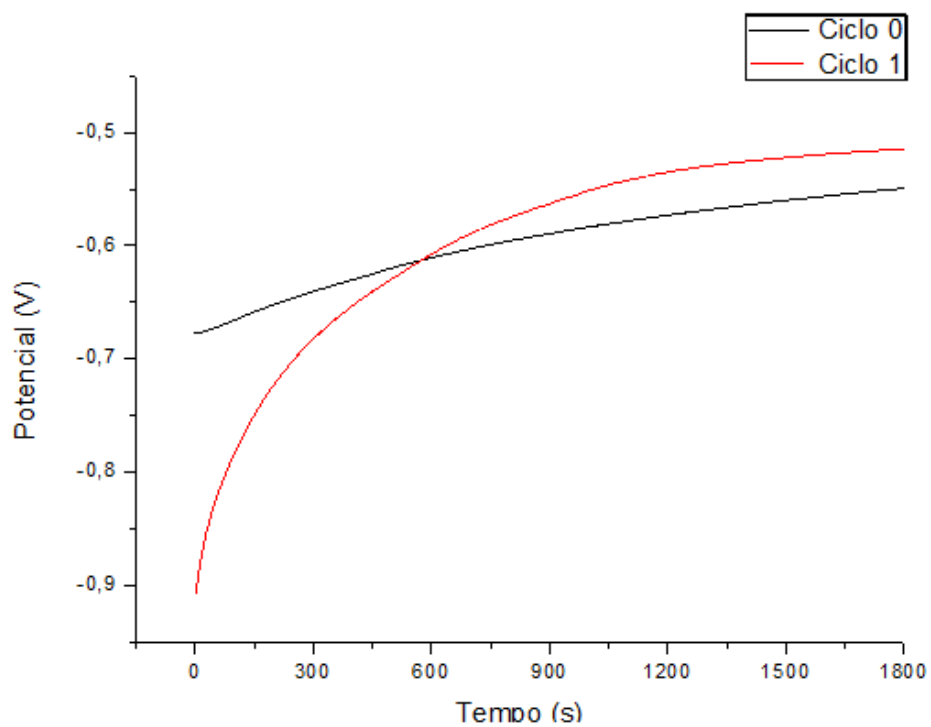


Figura 73 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP06 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$ .

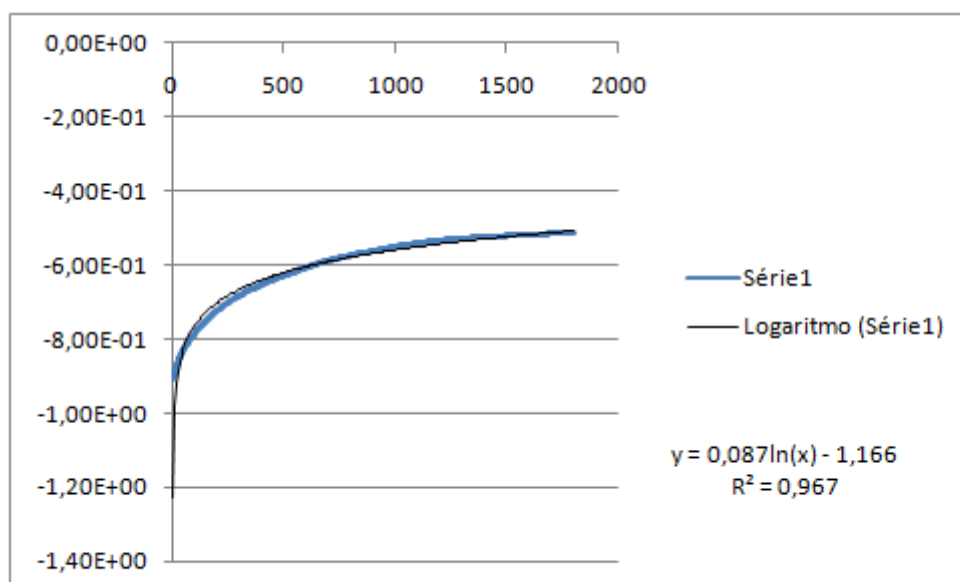


Figura 74 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 73.

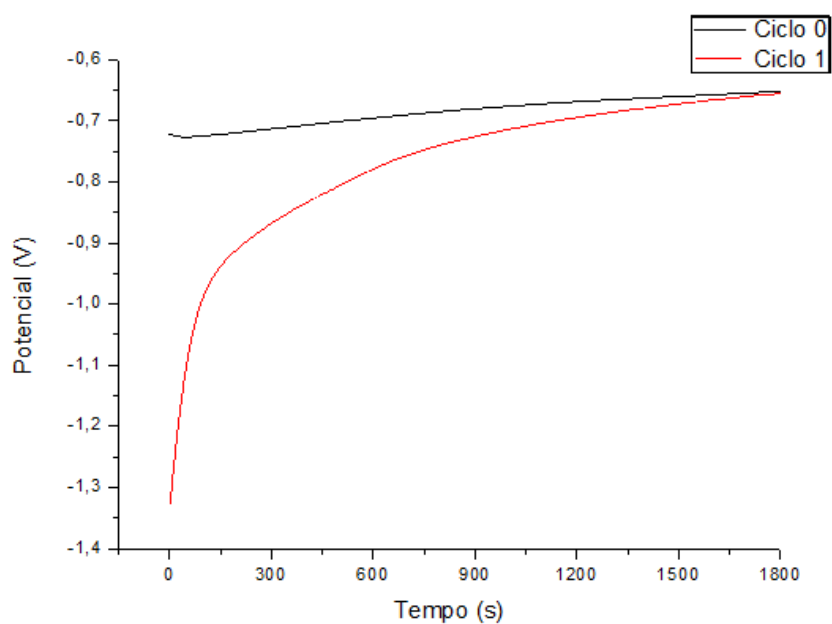


Figura 75 - Curva de OCP inicial (ciclo 0) para o sistema TiCP15 e Curva de OCP (ciclo 1) após primeiro carregamento de hidrogênio de 10 minutos com densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$ .

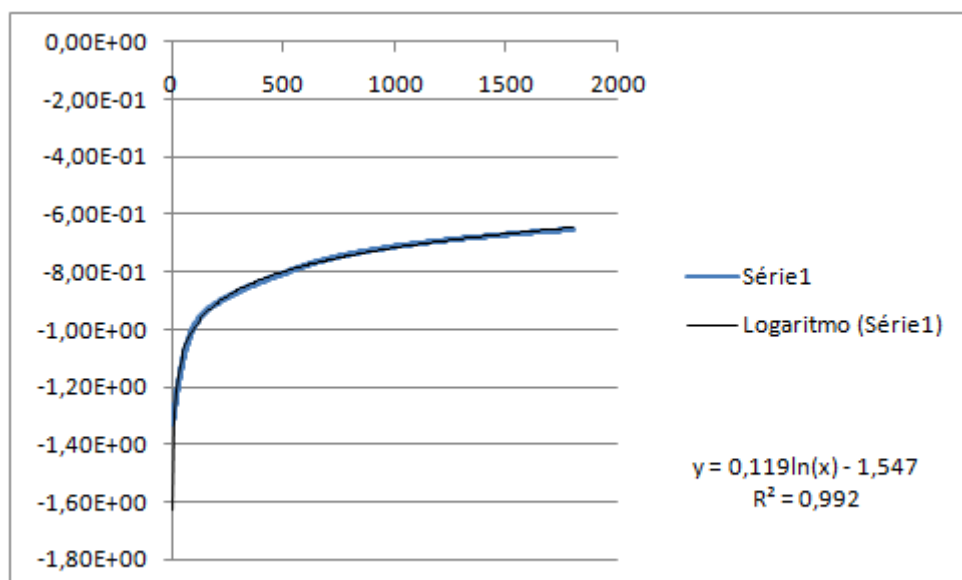


Figura 76 - Linearização da curva do ciclo 1 apresentada na figura 75.