

# ESTUDO COMPARATIVO DA PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO ATRAVÉS DE UMA PELÍCULA DE NÍQUEL OU PALÁDIO DEPOSITADAS SOBRE A LIGA API 5L X80

J. E. D. VIEIRA SEGUNDO<sup>1</sup>, E. O. VILAR<sup>2</sup> e J. F. LIMA<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química

E-mail para contato: etimogenes@gmail.com

**RESUMO** – Através de técnica eletroquímica de duplo potenciostato, é possível conhecer os parâmetros de permeabilidade, solubilidade e difusividade do hidrogênio numa matriz metálica. Geralmente um filme de paládio é depositado sobre a membrana metálica (lado da célula de detecção) para catalisar a oxidação do hidrogênio permeado. No entanto, há relatos na literatura em que uma película de níquel eletrodepositada pode ser utilizada substituindo o paládio com a vantagem de ser um metal barato e apresentar uma boa reprodutibilidade de resultados. O presente trabalho procurou avaliar esta possibilidade, fazendo um estudo comparativo a partir de uma camada de níquel ou paládio, nas espessuras de 40, 80 e 120 nm, eletrodepositadas sobre uma amostra do aço API 5L X80. Para este tipo de liga, o desvio padrão encontrado para os parâmetros de difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio foi menor para o filme de paládio, tornando esta película mais apropriada.

## 1. INTRODUÇÃO

A presença de hidrogênio em matrizes metálicas pode alterar negativamente suas características, pela redução de suas qualidades originais e perda de suas propriedades mecânicas, devido à propagação de trincas e corrosão – “fragilização do metal assistida por hidrogênio”.

Para determinação dos principais parâmetros deste mecanismo de permeação do hidrogênio como solubilidade, coeficiente de difusão e permeabilidade, Devanathan e Stachurski (1962) desenvolveram um método duplo-potenciostático, utilizando uma amostra de paládio que passou a ser aplicado posteriormente por outros pesquisadores em diversos metais e ligas.

Basicamente, o método consiste em produzir o hidrogênio na célula de carga onde o átomo de hidrogênio adsorvido na superfície da amostra será absorvido para o interior do metal por diferença de concentração. Na célula de detecção é aplicado um potencial anódico de maneira a oxidar o hidrogênio difundido, segundo a Equação 1:



Durante um experimento de permeação eletroquímica por hidrogênio, a variação da concentração desse elemento no metal irá depender tanto da posição como do tempo. Por este motivo, tal fenômeno é regido pela segunda Lei de Fick.

No método galvanostático, o fluxo de hidrogênio constante, em  $x = 0$ , é estabelecido no lado de entrada por uma corrente catódica, enquanto que no lado de saída, em  $x = L$  e  $t > 0$ , a corrente anódica, necessária para manter  $c = 0$  na superfície, é registrada.

O fluxo de hidrogênio, regido pela solução da segunda lei de Fick, após a aplicação das condições de contorno apresentadas acima, é dado pela Equação 2:

$$j_H(t) = j_0 \cdot \left( 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_H t}{4L^2}\right) \right) \quad (2)$$

Após um tratamento matemático adequado e conhecendo-se os valores de  $t_b$  e  $t_L$ , o coeficiente de difusão pode ser calculado pelas Equações 3 ou 4, respectivamente:

$$D_{H_b} = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 t_b} \quad (3)$$

$$D_{H_L} = \frac{L^2}{2t_L} \quad (4)$$

Conhecendo-se os valores de  $j_0$  e  $D_H$  podem-se determinar parâmetros importantes como a permeabilidade e a solubilidade, através das Equações 5 e 6, respectivamente:

$$P = j_0 \cdot L \quad (5)$$

$$S = P / D_H \quad (6)$$

Para assegurar que a eficiência da reação de oxidação do hidrogênio seja máxima, ou seja, que a concentração de hidrogênio seja zero no lado de detecção, em  $x = L$ , normalmente é feita uma deposição de paládio, pois este metal catalisa a reação. Por outro lado, é possível utilizar o depósito de níquel como alternativa ao paládio. O fato é que além de não existir um procedimento geral que possa ser aplicado a todos os diferentes tipos de metais e ligas, sabe-se que estes revestimentos influenciam na determinação do fluxo de permeação.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Eletrodeposição de Níquel e Paládio

As amostras metálicas da liga API 5L X80 foram confeccionadas em formato de disco, com

uma espessura de 1mm e diâmetro de 40 mm. O lado de saída das amostras foi tratado com lixa (granulações de 100, 200, 400, 600 e 1200), polido com pasta de diamante (4, 3 e 2  $\mu\text{m}$ ) e, em seguida, limpo com acetona pura durante 10 minutos num banho ultrassônico. A eletrodeposição foi realizada utilizando-se um ânodo dimensionalmente estável (DAS De Nora<sup>®</sup>) como contra-eletródo. O tempo de eletrólise para cada uma das espessuras (40, 80 e 120 nm) foi calculado pela lei de Faraday.

O níquel foi depositado a partir do banho de Watts ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  240 g/L;  $\text{NiCl}_2$  45 g/L;  $\text{H}_3\text{BO}_4$  30 g/L e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%), a uma temperatura de 50 °C. O pH da solução foi ajustado a 3 pela adição de ácido sulfúrico concentrado. A densidade de corrente utilizada foi de 50 mA/cm<sup>2</sup>.

Já o paládio foi depositado a partir de uma solução de  $\text{PdCl}_2$  (5 g/L) e  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28%), à temperatura ambiente e 2 mA/cm<sup>2</sup>.

## 2.2. Voltametria Cíclica

Para uma caracterização da integridade eletrocatalítica dos depósitos de Pd e Ni, foram realizados ensaios de voltametria cíclica antes e após as permeações. Foi usado um eletrodo de platina, como contra-eletródo, e um Eletrodo de Calomelano Saturado (SCE), como eletrodo de referência. Todos os ensaios foram realizados numa solução alcalina ( $\text{NaOH}$  0,1M) sob borbulhamento contínuo de nitrogênio.

## 2.3. Permeação Eletroquímica de Hidrogênio

Ambos os compartimentos da célula de permeação foram preenchidos com uma solução de  $\text{NaOH}$  0,1 M. Para produzir hidrogênio, uma densidade de corrente catódica de 2,5 mA/cm<sup>2</sup> foi aplicada na célula de carga. Para a célula de detecção, foi utilizado um potencial anódico de 300 mV vs SCE. Todas as experiências foram realizadas sob borbulhamento contínuo de nitrogênio em ambas as células. A corrente catódica e anódica foram aplicadas através de um potenciostato PAR multicanal (Princeton Applied Research) modelo VMP3. Foi feito o registro da corrente de oxidação do hidrogênio em função do tempo, para determinar a difusividade, a permeabilidade e a solubilidade do hidrogênio. A célula utilizada para os ensaios de permeação de hidrogênio e a configuração experimental são mostrados na Figura 1.

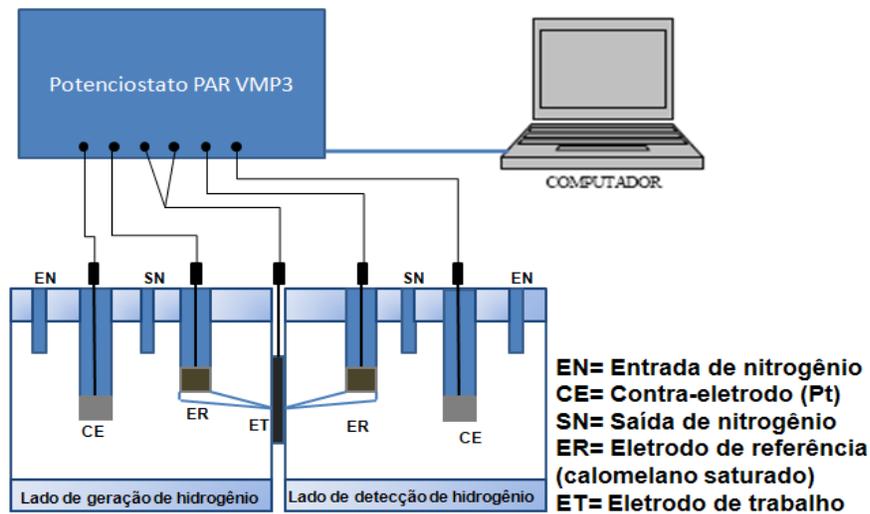


Figura 1 – Esquema do sistema experimental para os testes de permeação de hidrogênio.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Eletrodeposição de Níquel e Paládio

Foram obtidas seis diferentes amostras que serão submetidas aos testes de permeação eletroquímica: três com depósito de níquel nas espessuras de 40, 80 e 120 nm e três com depósito de paládio nas mesmas espessuras. Na Figura 2 são mostradas imagens de MEV obtidas da superfície de algumas amostras com o respectivo depósito.

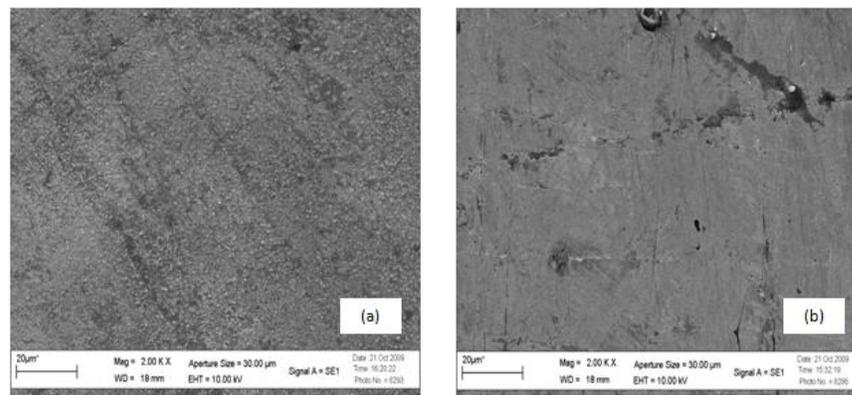


Figura 2 – Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de amostras da liga API 5L X80 com camada de (a) Níquel e (b) Paládio. Aumento de 2000x.

Para o caso do níquel, Figura 2 (a), obteve-se um depósito de característica granulométrica, composto por aglomerados de grãos cristalinos semiesféricos, de tamanho variável e com contornos bem definidos. Isso é devido à presença de oxigênio dissolvido na solução, possibilitando a formação de uma camada de hidróxido altamente estável sobre a superfície eletródica e a passivação do metal; o que impede a adsorção do complexo reativo e a posterior nucleação do níquel. Além disso, o meio demasiadamente ácido pode fazer a evolução de gás hidrogênio competir com a redução do níquel.

O depósito de paládio, mostrado na Figura 2 (b), apresentou uma topografia menos rugosa, aderente e uniforme, típica das camadas com ótima quimissorção. A boa aderência do depósito se deve à criação de um grande número de sítios de germinação sobre a superfície ativada, resultado da imersão direta da amostra metálica na solução eletrolítica imediatamente após o ataque ácido com HCl concentrado por 3s. O aparecimento de algumas microfissuras deve-se provavelmente à baixa ductilidade do depósito.

### 3.2. Voltametria Cíclica

Na Figura 3, são apresentados voltamogramas para amostras com depósito de níquel.

Comparando-se os voltamogramas, observa-se que após a permeação de hidrogênio há uma abertura na faixa de potencial catódico para produção de  $H_2$ , bem como um incremento na intensidade de corrente catódica entre -1,0 e -1,25 V; o que se deve ao aumento da ativação de sua superfície após a permeação. O aumento na corrente anódica, é devido à oxidação do hidróxido de níquel que se forma na superfície.

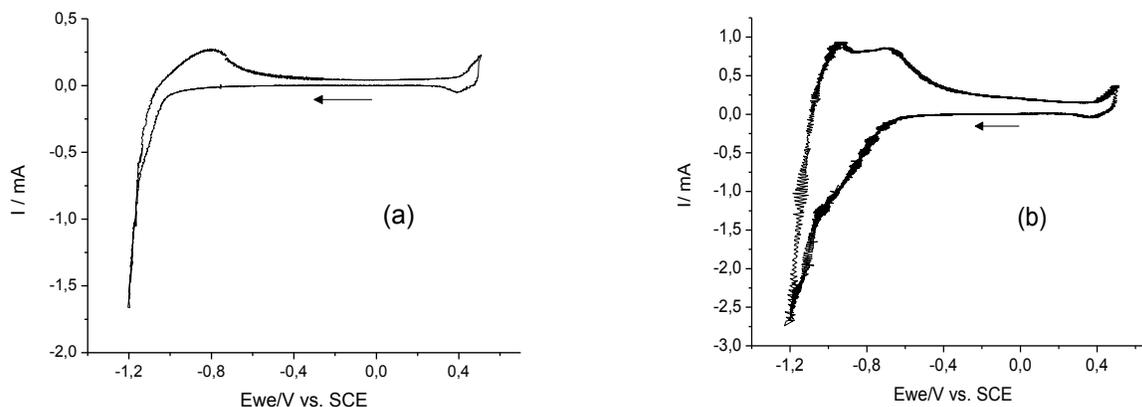


Figura 3 – Voltamogramas para a amostra com depósito de Ni em NaOH 0,1M. (a) antes e (b) após a permeação.  $v = 20$  mV/s. Temperatura ambiente:  $26 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Na Figura 4 estão apresentados os voltamogramas obtidos com o mesmo substrato, mas com depósito de paládio.

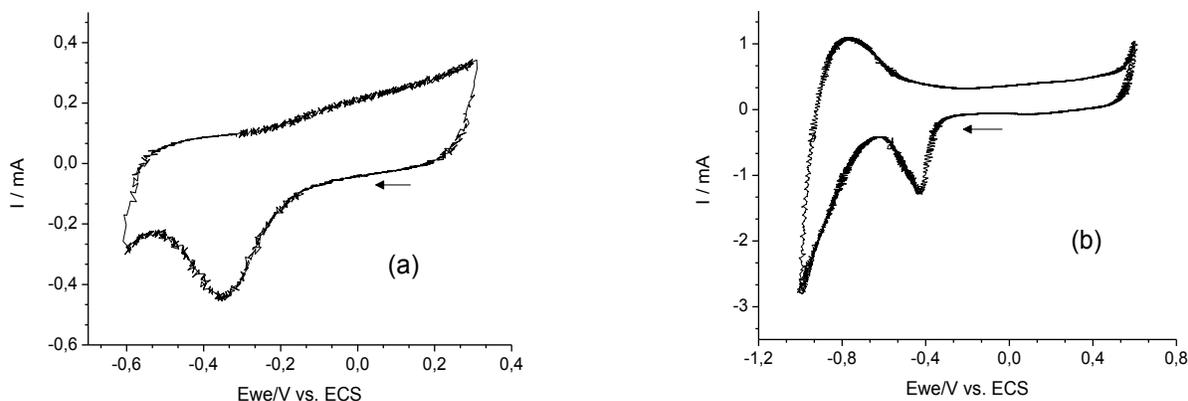


Figura 4 – Voltamogramas para a amostra com depósito de Pd em NaOH 0,1M. (a) antes e (b) após a permeação.  $v = 20 \text{ mV/s}$ . Temperatura ambiente:  $26 \pm 1^\circ\text{C}$ .

No voltamograma obtido após a permeação do hidrogênio, Figura 4 (b), são observados picos bem mais definidos. Pode-se observar claramente a ativação da superfície do metal, cujos picos possuem intensidades de corrente aproximadamente dez vezes superior.

De uma forma geral, os ensaios de voltametria cíclica mostraram que a amostra metálica não apresentou alterações eletrocatalíticas, após a permeação eletroquímica do hidrogênio.

### 3.3. Permeação Eletroquímica

A partir da determinação de tempos característicos,  $t_b$  e  $t_L$ , através da curva de permeação, foi possível calcular o coeficiente de difusão do hidrogênio. O coeficiente de difusão efetivo foi calculado pela Equação 7, que representa a média aritmética dos coeficientes obtidos pelos dois diferentes métodos:

$$D_H = \frac{D_{H_b} + D_{H_L}}{2} \quad (7)$$

A Figura 5 mostra uma das curvas de permeação obtidas, bem como a indicação de alguns parâmetros necessários ao cálculo da difusividade do hidrogênio. E a Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para as propriedades de interação estudadas.

A variabilidade dos resultados encontrados para a amostra com depósitos de níquel, apresentada na Figura 6, pode ser explicada pelos fatos da passivação da superfície e da formação de uma camada de hidreto metálico, quimicamente instável, que é responsável pela baixa atividade catalítica do metal. Como explicado por Mauer *et. al* (2007), a superfície coberta com níquel torna-se menos ativa com o tempo e o aumento na concentração de hidrogênio, explicada pelo aumento da difusividade, é uma forte evidência da formação de hidreto de níquel, que provoca um aumento na concentração de

hidrogênio, sendo detectada como um maior fluxo na superfície do eletrodo.

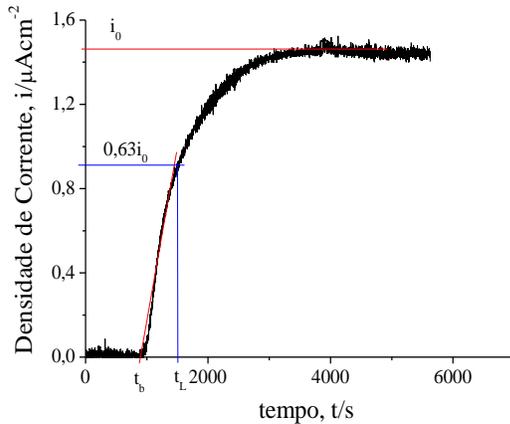


Figura 5. Curva típica de permeação API 5L X80 + 80 nm Pd.

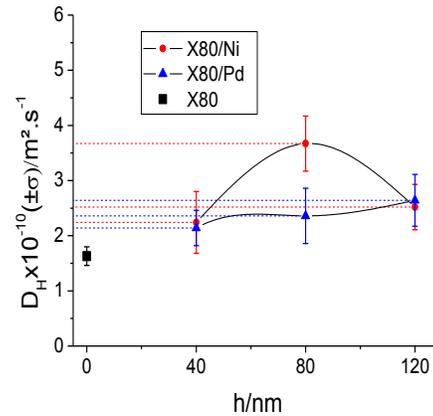


Figura 6. Difusividade em função da espessura dos depósitos.

Tabela 2. Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade do hidrogênio na liga API 5L X80 em função da espessura do depósito de níquel ou paládio

$h$ (nm)	Níquel			Paládio		
	40	80	120	40	80	120
$D_H$ ( $10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s)	2,24 ± 0,56	3,67 ± 0,42	2,53 ± 0,42	2,15 ± 0,32	2,37 ± 0,49	2,64 ± 0,48
$P$ ( $10^{-10}$ mol/m·s)	2,20 ± 0,35	2,21 ± 1,11	1,21 ± 0,06	1,53 ± 0,16	1,50 ± 0,07	1,19 ± 0,05
$S$ (mol/m <sup>3</sup> )	1,17 ± 0,41	0,59 ± 0,26	0,47 ± 0,04	0,65 ± 0,20	0,79 ± 0,26	0,48 ± 0,06

No que diz respeito ao depósito de paládio, os valores obtidos são mais regulares e estáveis para as propriedades estudadas, sendo praticamente independente da espessura do depósito, como pode-se observar na Figura 6. Devanathan e Stachurski (1962) estudaram a difusão do hidrogênio em amostras de paládio de diferentes espessuras, encontrando um coeficiente médio de difusão da ordem de  $1,30 \pm 0,20 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, de menor magnitude do que no presente estudo, em função da espessura das películas de paládio (entre 35 e 540 μm). Também foi verificado que o coeficiente de difusão foi independente da espessura. Isto indica uma característica desejável quando se trata da reprodutibilidade dos

resultados obtidos.

## 4. CONCLUSÕES

A técnica de permeação eletroquímica por hidrogênio aplicada à liga API 5L X 80 possibilitou a quantificação da difusão do hidrogênio nessa matriz metálica. Assim, pode-se concluir que:

- As propriedades de interação, difusividade, solubilidade e permeabilidade, apresentaram valores mais reprodutíveis quando a amostra metálica foi revestida com a camada de paládio na face de detecção;
- Essas propriedades não são influenciadas significativamente pela espessura do depósito no caso do paládio, ao contrário do que foi observado para o revestimento níquel;
- O depósito de paládio apresentou um conjunto de resultados mais favoráveis à aplicação da técnica de permeação eletroquímica para estudar a difusão do hidrogênio nas demais ligas.

## 5. NOMENCLATURA

$D_H$  – Coeficiente de difusão do hidrogênio no aço,  $m^2/s$ ;

$h$  – Espessura do depósito, nm;

$j_0$  – Fluxo de hidrogênio no estado estacionário,  $mol/m^2.s$

$j_H$  – Fluxo de hidrogênio através da amostra metálica,  $mol/m^2.s$

$L$  – Espessura da amostra metálica, m;

$P$  – Permeabilidade,  $mol/m.s$ ;

$S$  – Solubilidade,  $mol/m^3$ ;

$t_b$  – *breakthrough time*: interseção entre a tangente no ponto de inflexão da curva de permeação, s;

$t_L$  – *time lag*: tempo que corresponde a um fluxo de hidrogênio igual a 63% do fluxo no estado estacionário, s.

## 6. REFERÊNCIAS

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. Communicated by F.C.Tompkins, F.R.S., 1962.

MAUER, A. E.; KIRK, D. W.; THORPE, S. J. The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis. *Electrochim. Acta*, v. 52, p. 3505 – 3509, 2007.