Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo das propriedades do sistema platina-polianilina-paládio para prevenção e controle da corrosão por hidrogênio permeado

Lilian M. Moya[1], Jeferson A. Moreto[2], Aleksandra G. S. G. da Silva[2], Haroldo de A. Ponte [3],Carlos M. G. da S. Cruz [4]

Abstract

One of the characteristics of hydrogen in solid solution is to significantly change the mechanical properties of metallic material in which it is dissolved. The accumulation of hydrogen in dislocations, voids and interfaces between the precipitates and crystalline matrix causes the metal weakening that, under certain conditions, can also lead to the hydrides formation. This paper presents a study on the electrochemical behavior of a modified electrode, which is composed of platinum-polyaniline-palladium regarding the loading and unloading of hydrogen, in order to evaluate the system potential as an active matrix in electrochemical sensors for hydrogen. The research was conducted by testing the permeation of hydrogen using a Devanathan-Stachurski cell type. This experiment pursued to quantify in real time the amount of hydrogen permeated through the system. The electrochemical techniques of cyclic voltammetry, open circuit potential and chronopotentiometry were also used to characterize the system sensitivity to hydrogen. The results indicated that the use of the platinum-palladium-polyaniline sensor is viable for detecting hydrogen permeation.
Keywords: hydrogen permeability, corrosion, electrochemical sensor, polyaniline, palladium.

Resumo

Uma das características do hidrogênio em solução sólida é alterar significativamente as propriedades mecânicas do material metálico em que se encontra dissolvido. O acúmulo de hidrogênio em discordâncias, vazios, interfaces entre os precipitados e a matriz cristalina causa a fragilização das estruturas metálicas que sob certas condições, pode dar origem, ainda, à formação de hidretos. O presente trabalho apresenta um estudo sobre o comportamento eletroquímico de um eletrodo modificado composto por platina-polianilina-paládio com relação ao carregamento e descarregamento de hidrogênio, com o objetivo de avaliar o potencial deste sistema como matriz ativa em sensores eletroquímicos de hidrogênio. O estudo foi realizado por meio de ensaios de permeação de hidrogênio utilizando uma célula do tipo Devanathan-Stachurski, onde se buscou quantificar em tempo real a quantidade de hidrogênio permeado pelo sistema. Também foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, potencial de circuito aberto e cronopotenciometria para caracterização da sensibilidade do sistema ao hidrogênio. Os resultados indicaram a viabilidade de utilização do sistema platina-polianilina-paládio como sensor de detecção da permeação de hidrogênio.
Palavras-chave: permeação de hidrogênio, corrosão, sensor eletroquímico, polianilina, paládio.

[1] Mestre, Tecnóloga em Química Ambiental - UFPR
[2] Mestre, Engenheira de Materiais – UFPR
[3] Doutor, Engenheiro de Materiais - UFPR
[3] Doutor, Químico – UTFPR

Introdução

A deterioração causada pelo hidrogênio em equipamentos e estruturas das unidades que compõem o processo de refino, em indústrias petroquímicas, é um problema que há tempos vem motivando grandes investimentos e pesquisas. A presença de hidrogênio em uma variedade de materiais metálicos resulta na degradação das suas propriedades mecânicas resultando na diminuição da ductilidade e da tensão verdadeira de fratura. Pequenas quantidades de átomos de hidrogênio presentes em um material, dependendo de suas características, já resultam em uma perda importante de suas propriedades verificada pela propagação de trincas e corrosão (1). A monitoração contínua da geração e absorção de hidrogênio pelo metal durante a operação industrial deve ser realizada constantemente afim de se evitar acidentes e evasão de recursos. Vários tipos de sensores têm sido testados e espera-se que em um futuro próximo uma solução definitiva seja alcançada.

Polímeros condutores, especialmente a polianilina, aparecem como bons materiais a serem investigados, uma vez que, desde sua descoberta muitas aplicações já foram atribuídas com sucesso a estes materiais. Sensores de polímeros condutores são geralmente fabricados pela deposição dos filmes poliméricos sobre eletrodos interdigitados de configuração pré-determinada, a membrana polimérica atua como matriz suporte imobilizando moléculas específicas (2). Todos os princípios eletroquímicos de transdutores podem ser aplicados com eletrodos modificados com polímeros condutores. Outro material com características especiais com relação ao hidrogênio e que merece muita atenção é o paládio. Este metal além de apresentar excelente cinética de adsorção e absorção de hidrogênio, assim como, durabilidade e eficiência em função de carregamento e descarregamento de hidrogênio, também é capaz de se comportar como uma esponja acomodando quantidades de hidrogênio em sua rede cristalina próximas à 900 vezes o seu volume (3).

Dessa forma, numa primeira etapa, buscou-se caracterizar o comportamento eletroquímico do sistema composto por platina-polianilina-paládio com relação os carregamentos de hidrogênio por meio das técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto, cronopotenciometria e voltametria cíclica. Posteriormente, foram realizadas medidas eletroquímicas de permeação de hidrogênio para avaliação do transporte e quantificação do hidrogênio atômico (H^0) no sistema. Assim foi possível verificar a possibilidade de desenvolvimento de uma matriz ativa para sensores de hidrogênio.

Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão

Usualmente, considera-se que átomos de hidrogênio penetram no metal por um mecanismo de dois estágios, indireto, ou por um mecanismo de absorção direta (4). As equações abaixo são descritas assumindo-se que ambos os processos ocorram em paralelo, conforme esquematizado na Figura 1.

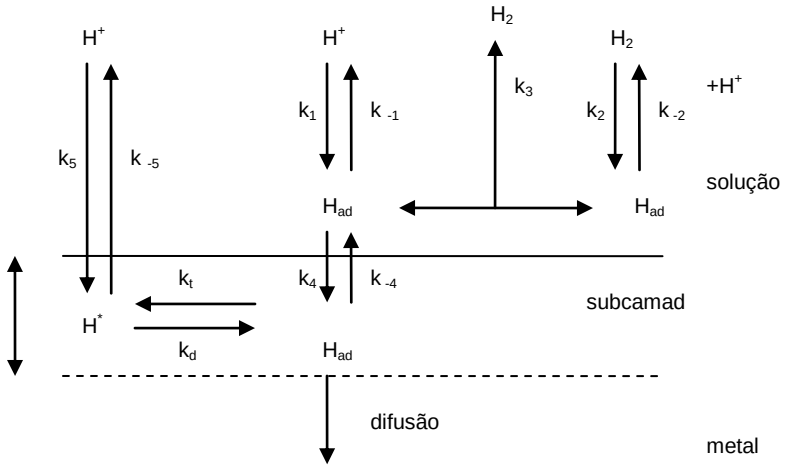

Figura 1 - Esquema geral do mecanismo da reação usado para a interação do hidrogênio com um metal (4).

O primeiro passo da absorção indireta é a adsorção do hidrogênio (reação de Volmer), com taxa v_1:

$$H^+ + M + e^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} MH_{ads} + H_2O$$

onde M é o local de adsorção na superfície metálica e MH_{ads} é o átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo.

O hidrogênio adsorvido pode formar hidrogênio gasoso de acordo com os dois processos abaixo descrito:

a) Dessorção eletroquímica (reação de Heyrovsky), com taxa v_2:

$$MH_{ads} + H^+ + e^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} M + H_2$$

b) Recombinação química (reação de Tafel), com taxa v_3:

$$2MH_{ads} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} 2M + H_2$$

A reação de adsorção é seguida pela absorção do hidrogênio dentro de uma camada subsuperficial, com taxa v_4:

$$MH_{ads} + M_{subsuperfície} \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} M_{superfície} + MH_{abs} \quad subsuperfície$$

Assim como pela difusão adicional em todo volume do metal:

$$MH_{abs}(subsuperfície) \xrightarrow{difusão} MH_{abs}(volume)$$

Sendo H_{abs} difundido de um local M_1 para outro M_2.

As velocidades de reação das etapas referentes às equações acima podem ser escritas da seguinte maneira:

$$v_1 = k_1(1-\theta) - k_{-1}\theta$$
$$v_2 = k_2\theta - k_{-2}(1-\theta)$$
$$v_3 = k_3\theta^2 - 2k_{-3}(1-\theta)$$
$$v_4 = k_4\theta(1-X) - k_{-4}(1-\theta)X$$

Onde: k é a constante de velocidade das reações, θ é a fração da área coberta e X é a concentração de hidrogênio na subface.

Experimental

Duas soluções eletrolíticas foram utilizadas para síntese eletroquímica da polianilina, uma composta por ácido sulfúrico (Merck) 0,5 $molL^{-1}$, sulfato de sódio (Merck) 0,5 $molL^{-1}$ e anilina (Vetec) 0,05 $molL^{-1}$ e a outra composta apenas por ácido canforsulfônico (Merck) 1,0 $molL^{-1}$ e anilina 0,05 $molL^{-1}$. A anilina foi eletrodepositada sobre eletrodo de platina com área geométrica de 0,25 cm^2 por meio da técnica de voltametria cíclica. Foi empregada uma velocidade de varredura de 50 mVs^{-1}, intervalo de potenciais compreendidos entre 0,05 V e 1,1 V (ERH) e um total de 50 ciclos de crescimento.

Ao final do crescimento foram realizadas algumas varreduras no intervalo entre 0,05 V e 0,70 V (ERH), dentro do qual o polímero permanece quimicamente estável e com a espessura inalterada pela ação do potencial. Essas voltametrias foram promovidas a velocidade de varredura de 20 mVs^{-1}, em solução de 0,5 $molL^{-1}$ de ácido sulfúrico e 0,5 $molL^{-1}$ de sulfato de sódio e 1,0 $molL^{-1}$ de ácido canforsulfônico, com o objetivo de posteriormente estar avaliando as alterações provocadas pela ação do hidrogênio na resposta eletroquímica do polímero.

A eletrodeposição do paládio sobre a polianilina se deu por meio da imersão do eletrodo em solução de $PdCl_2$ 0,2 $mmolL^{-1}$ à temperatura de 40 °C. A técnica empregada foi a cronopotenciometria e a densidade de corrente, estabelecida de acordo com literatura encontrada (5), manteve-se em 0,002 Acm^{-2}. O tempo foi fixado em 1800 s.

As medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas tanto para os eletrodos contendo polianilina sintetizada com ácido sulfúrico, como para os eletrodos com polianilina crescida em ácido canforsulfônico. Inicialmente foram realizadas medidas dos potenciais de circuito aberto para cada eletrodo. Posteriormente, por meio da técnica de voltametria cíclica, impôs-se a cada eletrodo uma perturbação ao sistema através de carregamentos de hidrogênio. Os carregamentos foram de 120 s, 300 s, 600 s, 900 s e 1200 s em potenciais de -0,1 V (ERH). Entre uma perturbação e outra medidas de potencial de circuito aberto eram efetuadas com um tempo de duração de 3600s.

O procedimento para os ensaios de permeação foi realizado, montando a dupla célula com o eletrodo de trabalho composto por platina-polianilina-paládio entre os dois compartimentos sendo primeiramente enchido o compartimento de extração de H com

solução de H_2SO_4 0,05 mol.L^{-1} (pH = 5) e aplicado nesta, um potencial anódico de 1,0 V (ERH). O potencial imposto para oxidação do hidrogênio foi sempre de 300 mV acima do potencial de corrosão registrado (±700 mV) em cada caso, sendo mantido em estabilização durante 30 minutos.

Após atingir a mais baixa densidade de corrente, foi preenchido o compartimento de produção de hidrogênio com o eletrodo de trabalho previamente polarizado catódicamente a fim de evitar que este ficasse desprotegido durante o preenchimento do compartimento com a solução de H_2SO_4 1,0 mol.L^{-1} (pH = 0). Foram aplicados potenciais catódicos de 0,1 V, 0,15 V, 0,20 V, 0,25 V, 0,30 V e 0,35 V (ERH).

Resultados

A polianilina em muitos trabalhos encontrados na literatura vem sendo utilizada em conjunto com outras substâncias para que melhores desempenhos em suas aplicações possam ser alcançados (6,7). Diante dessa característica, o presente trabalho também buscou explorar de forma mais acentuada a sensibilidade da polianilina ao hidrogênio incorporando, à sua malha, paládio eletroquimicamente depositado. Como é de conhecimento geral no meio científico, o paládio apresenta propriedades de absorção ao hidrogênio bem elevadas. Outro ponto importante na busca das condições ideais de atuação dos eletrodos foi a utilização de eletrólitos diferentes para síntese da polianilina. A idéia de sintetizar polianilina em ácido canforsulfônico proporcionou ao filme características bem distintas das observadas pelo filme sintetizado em ácido sulfúrico.

Os primeiros ensaios, nessa etapa de caracterização, foram de potencial de circuito aberto. Por meio destas medidas foi possível verificar as alterações no potencial de equilíbrio em função dos diferentes tempos de exposição ao hidrogênio. Os resultados observados para estes ensaios encontram-se nos gráficos das Figuras 2 e 3.

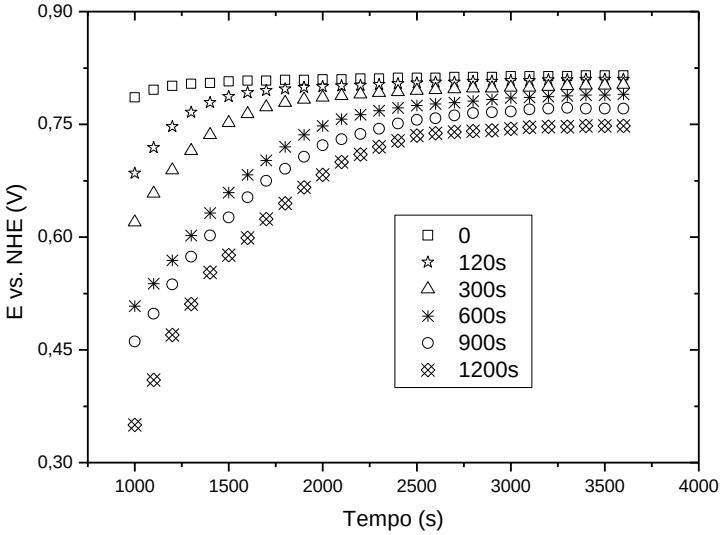

Figura 2 - Curvas de potencial de circuito aberto para eletrodo composto por polianilina sintetizada em ácido sulfúrico e paládio com duração de 3600s, para diferentes tempos de evolução de hidrogênio.

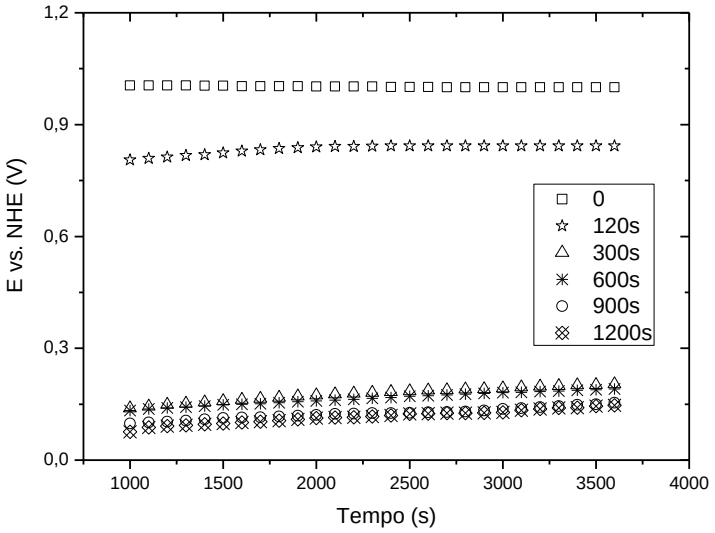

Figura 3 - Curvas de potencial de circuito aberto para eletrodo composto por polianilina sintetizada em ácido canforsulfônico e paládio com duração de 3600s, para diferentes tempos de evolução de hidrogênio.

Pode-se observar que o potencial apresentou uma maior variação com relação ao tempo de exposição ao hidrogênio para os eletrodos onde a polianilina foi sintetizada em ácido canforsulfônico, se mostrando mais sensível. Isso indica de que o paládio depositado sobre a polianilina atua como bom aceptor de hidrogênio e se encontra mais disperso pela malha polimérica do eletrodo contendo polianilina em ácido canforsulfônico, uma vez que, o filme crescido nestas condições apresenta um grau de porosidade relativamente maior em comparação aos filmes obtidos de soluções contendo ácido sulfúrico em decorrência do tamanho dos ânions.

Outro ensaio realizado foi o de permeação de hidrogênio. Este ensaio tem grande importância em atividades de avaliação e seleção de materiais para uso em presença de H_2S. São utilizados também em sistemas de monitoramento de corrosão nos quais se busca quantificar em tempo real a quantidade de hidrogênio que permeia através das paredes de reservatórios, vasos de pressão e dutos.

Dessa forma, para determinar a difusibilidade de hidrogênio nos eletrodos modificados foram realizados ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio à temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica de dois compartimentos idênticos separados pelo eletrodo e a técnica adotada foi a galvanostática-potenciostática. Por meio desta técnica, em um dos compartimentos aplicou-se um potencial anódico constante para geração de hidrogênio o qual foi reduzido na superfície do material. O hidrogênio gerado adsorvido à superfície do material, em seguida foi absorvido e subsequentemente difundiu-se através da espessura do eletrodo. No outro compartimento um leve potencial anódico foi aplicado com o objetivo de se manter uma concentração nula de hidrogênio nessa superfície. A chegada de hidrogênio no lado de detecção da célula produziu uma corrente anódica que aumentou com o aumento do fluxo de hidrogênio ao longo do tempo, até que se atingiu o estado estacionário. Cada um dos elétrons da geração da corrente anódica correspondeu a um átomo de hidrogênio que deixou o metal. As Figuras 4 e 5 apresentam os resultados obtidos nos experimentos tanto para síntese em ácido sulfúrico como ácido canforsulfônico.

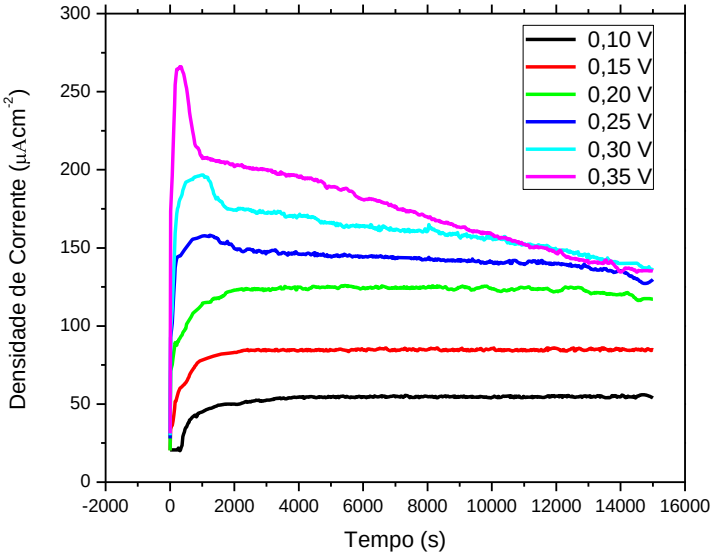

Figura 4 – Gráficos de permeação de hidrogênio para polianilina sintetizada em ácido sulfúrico.

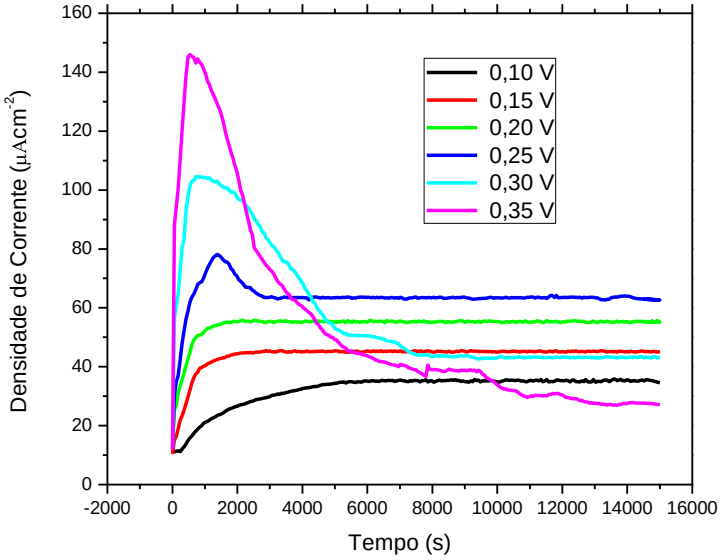

Figura 5 - Gráficos de permeação de hidrogênio para polianilina sintetizada em ácido canforsulfônico.

Pode-se observar que o gráfico obtido no ensaio realizado para polianilina sintetizada em ácido canforsulfônico apresentou densidades de corrente de permeação inferiores com relação às apresentadas para polianilina em ácido sulfúrico em todos os potenciais catódicos aplicados. Também foi possível verificar, principalmente no caso do eletrodo contendo polianilina crescida em canforsulfônico, que as densidades de corrente de permeação referentes aos três primeiros potenciais aplicados de 1,0 V a 2,0 V (ERH) apresentaram valores, que se não iguais, abaixo do encontrado na literatura (8) para o limite inferior da faixa de permeação crítica caracterizando uma boa sensibilidade do eletrodo a baixas concentrações de hidrogênio permeado.

Conclusões

De acordo com as características das curvas de potencial de circuito aberto obtidas, pode-se concluir que o eletrodo composto por polianilina sintetizada em ácido canforsulfônico apresentou uma sensibilidade ao hidrogênio bem superior a observada para o sistema contendo polianilina crescida em ácido sulfúrico. Os resultados dos ensaios de permeação de hidrogênio também confirmaram um melhor desempenho para o eletrodo contendo polianilina sintetizada em ácido canforsulfônico. Segundo estas observações, acredita-se que o material em estudo apresente características promissoras como matriz ativa no desenvolvimento de um sistema de monitoramento para hidrogênio.

Referências bibliográficas

1) CARTER, T. J.; CORNISH, L. A.: Hydrogen in metals. Engineering Fracture Analysis. N. 8, p. 113-121, 2001.
2) ADHIKARI B.; MAJUMDAR S.: "Polymers in sensor applications". **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 699-766, 2004.
3) AZAMBUJA, V.M., DOS SANTOS, D.S., PONTONNIER, L., MORALES, M., RUCHART, D., "Study of a Pd0.97Ce0.03 internally oxidized alloy", **Scripta Materialia**, v. 54, p. 1779-1783, 2006.
4) AMOKRANE N.; GABRIELLI C.; OSTERMANN E.; PERROT, H.: "Investigation of hydrogen adsorption-absorption on iron by EIS", **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 700-709, 2007.
5) ITO H. A.; OLIVEIRA M. F.; GOMES NETO J. A.; STRADIOTTO N. R.: "Eletrodo modificado em filme de paládio para determinação voltamétrica de fosfito". Eclética Química, v.27 p. 22-29, 2002.
6) CHABUSKSWAR V. V.; PETHKAR S.; ATHAWALE A. A.: "Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor". **Sensors and Actuators B**, v. 77, p. 657-663, 2001.
7) MATSUGUCHI M.; IO J.; SUGIYAMA G.; SAKAI Y.: "Effect of NH_3 gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films", **Synthetic Metals**, v. 12, p. 15-19, 2002.
8) JOIA, C. J. B. M. et al. Desenvolvimento de um Procedimento para a Monitoração de Equipamentos em Serviço com H_2S em Meio aquoso com a Técnica de Permeação de Hidrogênio. 20º Congresso Brasileiro de Corrosão, 2000.