

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Desenvolvimento de sensor de permeação de hidrogênio de eletrólito polimérico sólido

Otávio Carneiro Corrêa^a, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes^b

Abstract

Hydrogen permeation detection is a technique that would allow monitoring and controlling hydrogen damage, especially on steel structures. There are several technologies related to hydrogen sensors and the most employed ones are electrochemistry and pressure measurement. Nafion™ polymeric membranes have been widely used in the case of fuel cells and could be a practical electrolyte alternative in substitution to the liquid ones. In this paper, hydrogen permeation data in steel, using a Nafion™ based electrochemical hydrogen sensor, are presented. The results were compared with the responses of a device based on the *Devanathan e Stachursky* method for hydrogen permeation measurement, used as control experiment. The proposed sensor showed that amperometric response was in accordance with control experiment results. Thereby, the results presented here indicate an interesting alternative for future industrial application of the hydrogen sensor.

Keywords: Hydrogen, hydrogen permeation, sensor, polymer electrolyte membrane

Resumo

A possibilidade de detecção de hidrogênio permeado através de estruturas metálicas é um tema de interesse, permitindo em tese monitorar e controlar os danos que o hidrogênio causa nos metais que compõem essas estruturas, especialmente o aço. Existem diversas tecnologias aplicadas na montagem destes sensores, como, por exemplo sensores eletroquímicos e sensores que medem pressão. Já bastante empregadas em células a combustível, as membranas poliméricas, como por exemplo o Nafion™, podem ser uma alternativa viável para uso como eletrólito em sensores de hidrogênio, substituindo o eletrólito líquido comumente empregado em sensores eletroquímicos. Neste trabalho, são apresentados resultados obtidos com um sensor eletroquímico construído com eletrólito polimérico sólido de Nafion™ visando-se a medição da permeação de hidrogênio em aços. O funcionamento do dispositivo foi testado em comparação com a técnica de *Devanathan e Stachursky*, utilizada como experimento de controle. O sensor proposto apresentou respostas amperométricas que, de forma geral, se aproximaram das medidas do experimento de controle. A partir destes resultados é possível dar prosseguimento ao desenvolvimento do sensor proposto para sua futura aplicação industrial.

Palavras-chave: Hidrogênio, Permeação de Hidrogênio, Sensores, Eletrólito Sólido

^a M.Sc., Engenheiro Mecânico – LabCorr – PEMM-COPPE-UFRJ

^b D.Sc., Engenheiro Metalúrgico – LabCorr – PEMM-COPPE-UFRJ

Introdução

A interação de hidrogênio com metais, sobretudo o aço, é um tema de grande relevância em pesquisas e desenvolvimento. Os danos causados pela difusão e retenção do hidrogênio em metais, como a perda de propriedades mecânicas que levam a falhas prematuras do material, geram muitos problemas para a indústria. O emprego de soluções como o monitoramento contínuo de processos de degradação de equipamentos e materiais auxilia no planejamento industrial, na prevenção de acidentes e na redução de custos de produção. No caso da presença de hidrogênio, o monitoramento também pode ser um recurso importante.

Um sensor de hidrogênio ideal para uso industrial tem como propriedades um tempo de resposta curto, sensibilidade elevada, fácil instalação, pouca manutenção e resultados precisos, com integração para sistemas de processamento de dados e, é claro, com o menor custo possível.

Existem diversas tecnologias aplicadas à montagem destes sensores, cada qual com seu princípio de funcionamento e características próprias de utilização, destacando-se os sensores eletroquímicos e de pressão.

Já bastante empregados em células a combustível, as membranas poliméricas, como por exemplo o Nafion[®], podem ser uma alternativa interessante para uso como eletrólito sólido em sensores eletroquímicos de hidrogênio. A possibilidade desta aplicação se dá pelas características deste polímero, como a condutividade protônica, a resistência mecânica e química e também a durabilidade.

Diversos autores estudaram a utilização de eletrólitos poliméricos sólidos na detecção de hidrogênio [1,2,3]. Ng e Newman [2] compararam respostas de sensores de hidrogênio eletroquímicos de eletrólito sólido com o ensaio de Devanathan e Stachursky [4] e obtiveram a relação das curvas de permeação de hidrogênio em regime permanente entre eles.

Neste trabalho, visando-se a medição da permeação de hidrogênio em aços, foi construído um sensor eletroquímico com eletrólito polimérico sólido de Nafion[®]. O funcionamento do dispositivo foi testado em relação ao experimento de controle baseado na técnica de Devanathan e Stachursky [4]. Espera-se que com os resultados obtidos neste trabalho [5], possamos direcionar futuras pesquisas para o aprimoramento e aplicação deste tipo de sensor de hidrogênio.

Metodologia

A montagem do sensor foi projetada de forma que haja dois eletrodos, feitos em aço carbono iguais em área e espessura, separados pela membrana polimérica de Nafion[®] na forma de membrana extrudada não reforçada, denominada Nafion 117, formando uma pequena célula eletroquímica de eletrólito sólido. Nas faces dos eletrodos em contato com o Nafion[®] foi feita eletrodeposição de paládio a fim de prevenir a corrosão dos eletrodos devido às próprias características do eletrólito sólido e evitar que correntes geradas por essa corrosão influenciassem nas respostas do sensor. A eletrodeposição foi realizada em solução de NH₄OH e PdCl₂ de modo galvanostático, conforme o procedimento de Manolatos *et al.* [6].

A membrana de Nafion[®] foi tratada em meio alcalino antes da montagem do dispositivo, conforme descrito em Correa [5]. A Figura 1 mostra a montagem do sensor.

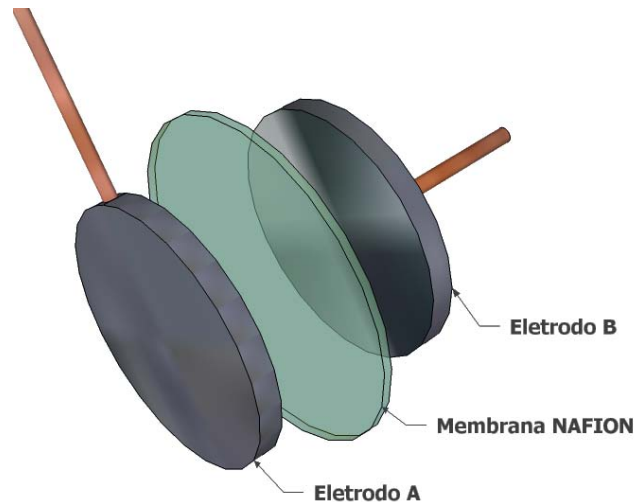


Figura 1 – Montagem do sensor eletroquímico de eletrólito sólido para medição de permeação de hidrogênio.

O sensor foi então acoplado ao compartimento catódico de uma célula de Devanathan e Stachursky [4] modificada que permite que se realizem ensaios de permeação de hidrogênio simultaneamente em um corpo de prova de permeação de aço (MP) e o sensor de eletrólito sólido. Dessa forma, é possível criar, no compartimento catódico, condições eletroquímicas de geração, adsorção e difusão de hidrogênio idênticas para o sensor proposto e para o elemento metálico de aço carbono denominado MP. As características do corpo de prova MP posicionado na célula de permeação são similares às dimensões do sensor, tanto em dimensões quanto em material, sendo assim possível se comparar as respostas obtidas pelo compartimento anódico da célula de Devanathan e Stachursky [4] e pelo sensor proposto. Os eletrodos de referência utilizados foram sempre os de calomelano saturado (ECS), assim como os contraeletrodos (CE) foram sempre de platina (Pt). A Figura 2 mostra a célula de permeação modificada.

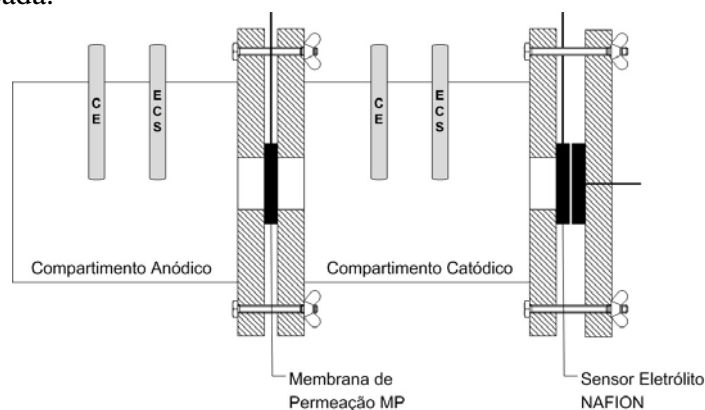


Figura 2 – Célula de permeação de hidrogênio modificada, onde o sensor eletroquímico proposto fica acoplado ao compartimento catódico.

Com o objetivo de testar a estabilidade inicial do sensor proposto neste trabalho, medidas amperométricas entre os eletrodos foram realizadas logo da montagem do sensor, ou seja, a

partir do momento em que os eletrodos são colocados em contato com a membrana de Nafion[®], formando uma célula eletroquímica.

A medida de corrente elétrica foi realizada com o sensor já montado na célula de ensaio, porém sem nenhuma adição de solução no compartimento catódico, ou seja, sem geração e difusão de hidrogênio. O acompanhamento da estabilização da corrente foi feito com um Multímetro digital Agilent 3441A com aquisição de dados por computador, por um período de, no mínimo, 24 horas antes dos ensaios de permeação de hidrogênio.

Para os ensaios de permeação de hidrogênio, através da técnica de DEVANATHAN *et al.*[4], inicialmente foi colocada, no compartimento anódico, uma solução alcalina de NaOH na concentração de 1 mol/L (pH de aproximadamente 13). Esperou-se até 24h para que ocorresse a estabilização do potencial de corrosão para, então, polarizar-se anodicamente a MP em um potencial de 100 mV acima do potencial a circuito aberto previamente estabilizado, criando condições eletroquímicas para oxidação do hidrogênio permeado através de MP. Após esse procedimento, foi adicionada no compartimento catódico uma solução hidrogenante contendo 5% de cloreto de sódio e 0,5% de ácido acético e concentrações de tiosulfato de sódio variando entre 10^{-3} e 10^{-2} mol/L (pH 3).

A solução hidrogenante proposta gera H₂S na interface metal/eletrolito, que inibe a recombinação do hidrogênio atômico adsorvido na superfície em H₂, promovendo a difusão através da membrana [7].

Para criar diferentes condições eletroquímicas de hidrogenação no compartimento catódico, além da variação da concentração de tiosulfato de sódio, foram realizadas diferentes polarizações catódicas, atingindo potenciais de até -1200 mVECS, utilizando-se potenciostatos conectados ao compartimento catódico.

As respostas amperométricas do sensor eletroquímico de Nafion[®] e do compartimento anódico foram medidas com um amperímetro digital Agilent 3441A com aquisição de dados por computador.

Resultados e discussão

A estabilização amperométrica do sensor é importante, pois outros fenômenos eletroquímicos que geram corrente elétrica entre os eletrodos do dispositivo, como a possível corrosão dos eletrodos, por exemplo, podem interferir na medida de corrente de permeação de hidrogênio. Nesta estabilização deve ocorrer um decaimento da corrente medida entre os eletrodos a um valor abaixo de um limite próximo de zero, quando os dois eletrodos entram em equilíbrio eletroquímico. A Figura 3 mostra a corrente medida entre os eletrodos do sensor durante sua estabilização inicial. Nota-se que a corrente tende a se estabilizar após um período de 35Ks, evidenciando o equilíbrio eletroquímico do sensor.

Após a estabilização, o sensor foi submetido aos ensaios de permeação de hidrogênio, divididos em etapas de carga de hidrogenação, onde se cria condições de geração e difusão de hidrogênio no compartimento catódico, e relaxamento de hidrogenação, onde se inibe as condições de geração e difusão de hidrogênio. As respostas amperométricas, tanto do sensor quanto da célula anódica (experimento de controle) são apresentadas a seguir.

Cabe ressaltar que fatores diversos que determinam as correntes absolutas de permeação de hidrogênio, tais como formação de filmes nas superfícies (MP e sensor), decaimento da concentração de tiosulfato de sódio e outros variam entre os ensaios apresentados. Porém, num mesmo ensaio, esses fatores não variam entre a MP e o sensor, pois esses estão montados em paralelo no compartimento catódico, ou seja, estão sujeitos às mesmas condições de hidrogenação. Sendo assim, o que se torna mais relevante nos resultados é a comparação entre

as respostas em corrente da célula anódica e do sensor desenvolvido, em cada um dos ensaios. Como as áreas úteis da MP da célula anódica e do sensor em contato com o eletrólito do compartimento catódico e também suas espessuras destes são as mesmas, serão apresentados os resultados em valores de corrente de permeação de hidrogênio, com valores absolutos de corrente medidos em μA , para efeito de comparação.

A Figura 4 mostra curvas de permeação de hidrogênio após injeção de solução hidrogenante contendo tiosulfato de sódio com concentração de 10^{-3} mol/L e polarização catódica de -1250 mV ECS. Para esse ensaio, assim como nos subseqüentes, foi possível obter respostas em corrente no sensor de Nafion[®], ou seja, a permeação de hidrogênio no dispositivo gerou uma corrente entre os eletrodos, as quais acompanharam as medições com a célula anódica de maneira qualitativa, ainda que com discrepâncias. Neste primeiro caso, houve um retardo entre as repostas do experimento de controle (célula anódica) e as respostas do sensor eletroquímico. A corrente de permeação de hidrogênio medida pelo sensor em questão (em torno de 27 μA no regime estacionário) foi maior que a corrente medida pela célula anódica (em torno de 11 μA no regime estacionário). A Figura 5 mostra o relaxamento da hidrogenação e as repostas do sensor e da célula anódica, após o desligamento da polarização catódica. Neste caso, fica evidente que a corrente medida com o sensor, após o desligamento da polarização catódica (indicado pela seta), decai até o mesmo valor de corrente de permeação medido com a célula anódica.

A Figura 6 mostra resultados de outro ensaio de carga de hidrogenação em solução mais concentrada (10^{-2} mol/l) de tiosulfato de sódio e polarização catódica de -1200 mV ECS. Neste ensaio a corrente do sensor de Nafion[®] acompanha o aumento da corrente medida na célula anódica assim que a polarização é iniciada, não havendo o retardo na resposta. Porém, depois de decorrido algum tempo (em torno de 5000 s), ocorre um decaimento da corrente. A corrente volta a subir e, finalmente, acompanha as respostas da célula anódica no decorrer do ensaio, em torno de 6 μA . A Figura 7 mostra o relaxamento após o desligamento da polarização catódica. Neste caso a corrente medida pelos dois métodos são equivalentes.

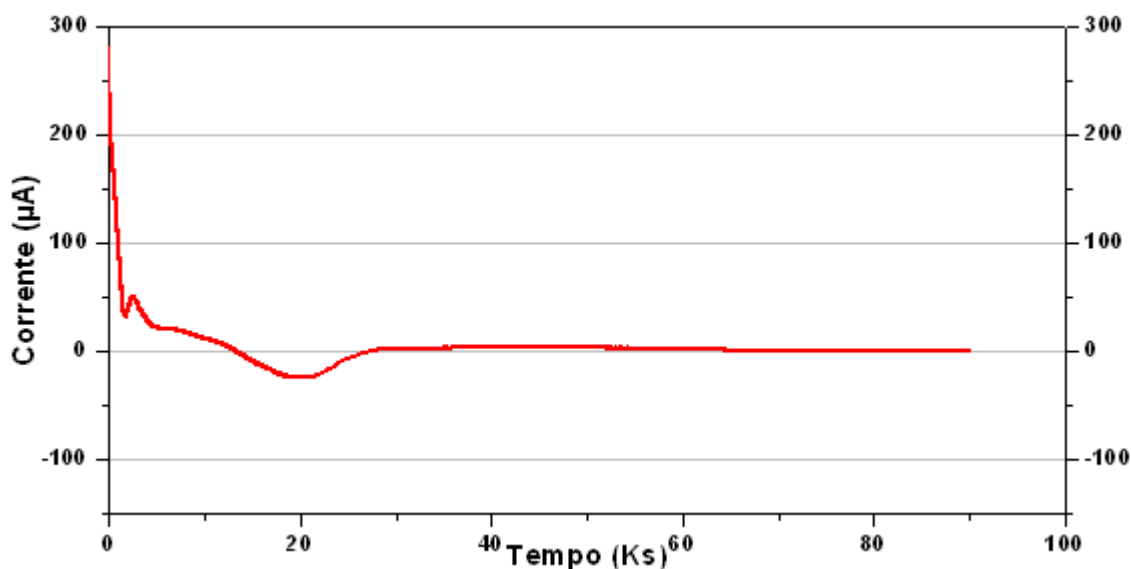


Figura 3 – Gráfico da estabilização da corrente do sensor eletroquímico de eletrólito sólido proposto.

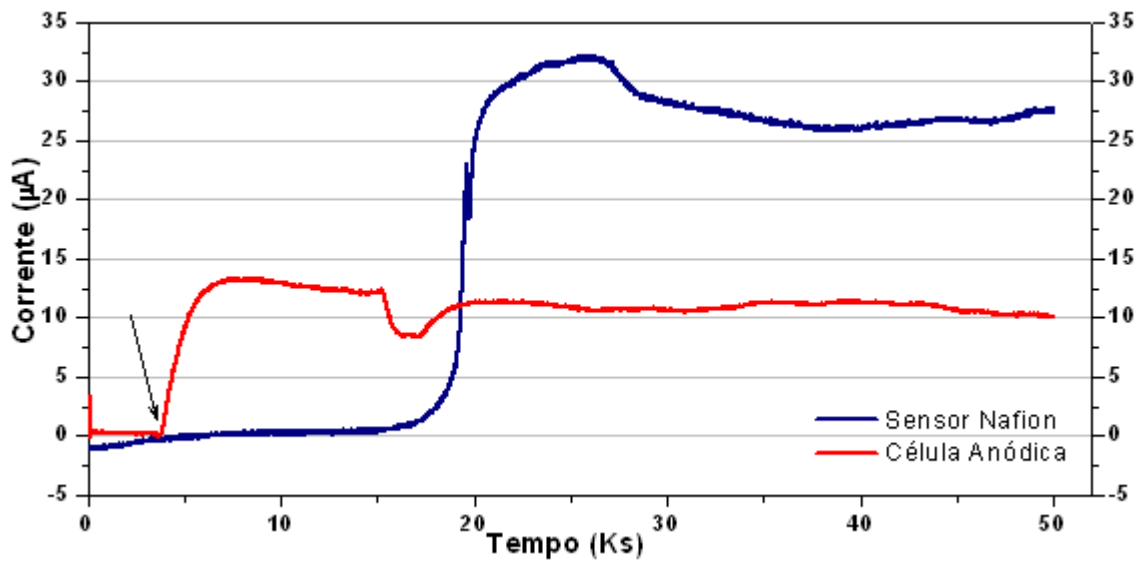


Figura 4 – Curvas de permeação de hidrogênio após injeção de solução hidrogenante contendo tiosulfato de sódio com concentração de 10^{-3} mol/L e polarização catódica de -1250 mV ECS. A seta indica a injeção e a polarização.

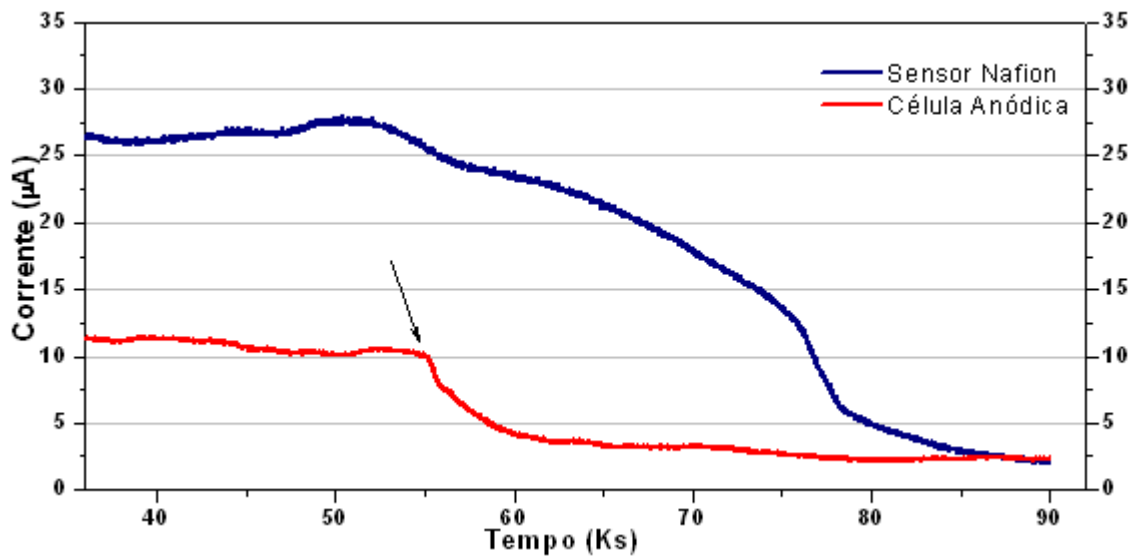


Figura 5 – Curvas de relaxamento da hidrogenação após desligamento da polarização catódica, inicialmente em -1250 mV ECS, em solução contendo tiosulfato de sódio 10^{-3} mol/L. A seta indica o desligamento.

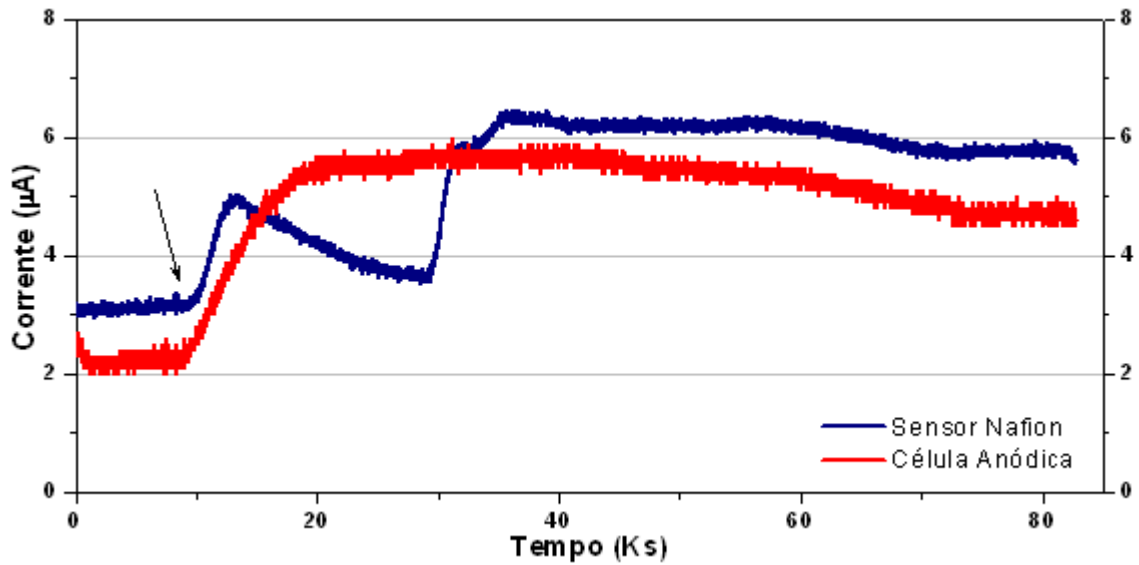


Figura 6 – Curvas de permeação de hidrogênio após polarização catódica de -1200 mV ECS em solução hydrogenante contendo tiosulfato de sódio com concentração de 10^{-2} mol/L. A seta indica o início da polarização.

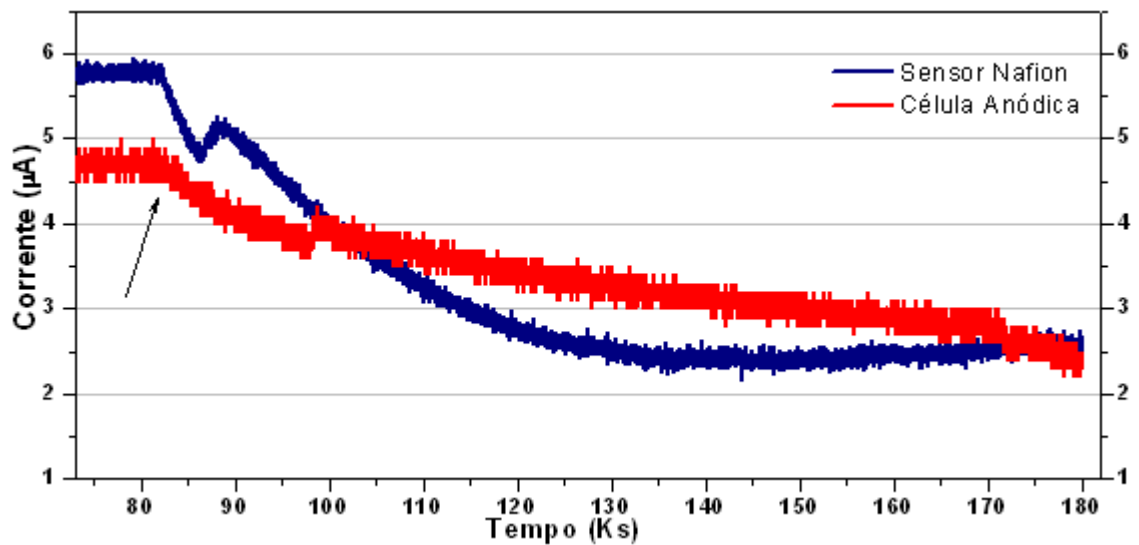


Figura 7 – Curvas de relaxamento da hidrogenação após desligamento da polarização catódica, inicialmente em -1200 mV ECS, em solução contendo tiosulfato de sódio 10^{-2} mol/L. A seta indica o desligamento.

Conclusões

Com os resultados obtidos nesse trabalho foi possível avaliar uma concepção de sensor de permeação de hidrogênio eletroquímico de eletrólito polimérico sólido. Inicialmente se conclui que o uso de membrana polimérica de Nafion[®] quando tratado adequadamente, pode ser viável neste tipo de sensor, seguindo o exemplo das células a combustível. Finalmente, o sensor proposto apresentou respostas amperométricas que, em termos gerais, se aproximaram das medidas do experimento de controle, conforme pode ser observado nas curvas de permeação de hidrogênio deste dispositivo em ensaios de carga e de relaxamento de

hidrogenação. Em casos específicos, ficaram evidentes algumas discrepâncias entre as medidas do sensor proposto e do experimento de controle, as quais podem ser decorrentes de alguns fenômenos de estabilização e equilíbrio dos eletrodos em contato com o eletrólito sólido ou também fenômenos de corrosão e absorção de produtos de corrosão pela membrana polimérica, aspectos a serem estudados futuramente para que possam ser contornados.

De maneira geral, é possível concluir que o desenvolvimento de um sensor de permeação de hidrogênio, baseado no sensor eletroquímico de eletrólito polimérico sólido aqui apresentado, é viável e que, a partir dos resultados e problemas levantados pode-se dar continuidade a este desenvolvimento, visando uma futura aplicação industrial deste tipo de dispositivo.

Referências bibliográficas

- [1] HONG, Y.; OH, S. M. **Sensors and Actuators B**, n. 32, 1996. 7-13.
- [2] NG, H. C.; NEWMAN, R. C. **Corrosion Science**, n. 47, 2005. 1197-1210.
- [3] SAKTHIVEL, M.; WEPPNER, W. **Sensors and Actuators B**, n. 113, 2006. 998-1004.
- [4] DEVANATHAN, H. A. V.; STACHURSKI, Z. A **J. Electrochem. Soc.**, 10, n. 8, 1963. 886-90.
- [5] CORREA, O. C. **Dissertação de Mestrado**, PEMM - COPPE - UFRJ, 2011.
- [6] MANOLATOS, P.; JEROME, M. **Electrochimica Acta**, 41, n. 3, 1996. 359-365
- [7] JAMBO, H. C. M.; FOFANO, S. **Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Ciencia Moderna, 2008